PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-124710

(43)Date of publication of application: 13.05.1997

(51)Int.Cl.

CO8F 2/10 A61L 15/60

CO8F 6/00 CO8F 20/06

(21)Application number: 07-286263

(22)Date of filing:

07-286263 02.11.1995 (71)Applicant:

NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(72)Inventor:

YANASE TORU KIMURA KAZUKI NAGASUNA KINYA

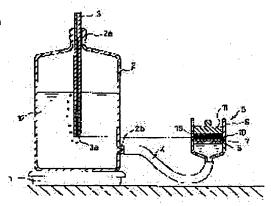
SHIOJI NAOTAKE

(54) WATER-ABSORBING RESIN AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-absorbing resin which is excellent in water absorption ratio both under normal pressure and under a high pressure and also excellent in urine resistance.

SOLUTION: This water-absorbing resin is obtd. by subjecting a hydrophilic unsatd. monomre (e.g. an acrylic acid-sodium acrylate mixture) to water-base soln. polymn. in the presence of an internal cross-linker and a phosphite, mixing the resultant water-absorbing resin precursor with a surface cross-tinker having groups reactive with carboxyl groups of the precursor, and heating the resultant mixture. The resin absorbs 36 g/g or higher physiological saline under normal pressure and 24g/g or higher under a high pressure and has a flow rate (16hr after absorbing artificial urine) of 1mm/min or lower. The physiological saline absorption under a high pressure is measured with an apparatus comprising a balance 1, a vessel 2, an outside-air intake pipe 3, a tube 4, a glass filter 6, and a measuring section 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3606966

[Date of registration]

15.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Japanese Unexamined Patent Publication No. 179008/1991 (Tokukaihei 9-124710)

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. <u>Translation of the Relevant Passages of the Document</u>

See also the attached English Abstract.

[Title of the Invention]
WATER ABSORBING RESIN AND PRODUCTION METHOD
THEREOF

[Claims]

[Claim 1]

A production method of a water-absorbing resin, comprising the steps of (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent and phosphorous acid and/or its salt, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt, and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor,

and treating the mixture with heat.

[Claim 2]

The production method as set forth in Claim 1, wherein the internal cross-linking agent is used within the range of from 0.02 mol% to 3 mol% with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 3]

The production method as set forth in one of Claims 1 and 2, wherein the phosphorous acid and/or its salt is used within the range of from 0.01 % to 5 % by weight with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 4]

The production method as set forth in any one of Claims 1, 2 and 3, comprising the step of performing the aqueous polymerization using persulfate.

[Claim 5]

A water-absorbing resin, having (i) an absorbency of 36g/g or greater with respect to physiological saline under no pressure, (ii) an absorbency of 24g/g or greater with respect to physiological saline under high pressure, and (iii) a flow rate of 1 mm/min or less at a time after 16 hours have passed since artificial urine was absorbed.

[Detailed description of the invention]

[Industrial field of the invention] The present invention relates to a water-absorbing resin and a production method thereof. In particular, the present invention relates to a water-absorbing resin that is (i) excellent in absorbing ability both under no pressure and under high pressure, (ii) excellent in urine-resistibility, and (iii) is especially suitable for sanitary material. The present invention also relates to a production method of the water-absorbing resin.

[0002]

[Prior art] In recent years, water-absorbing resin has been widely used for various purposes, not only for sanitary material (e.g., paper diapers, sanitary napkins) but also for medical use (e.g., body fluids absorbing material), for civil engineering and construction (e.g., sealing member (water-shutoff member), dew condensation preventor), for food (e.g., freshness-keeping agent), for industry (e.g., dehydrating agent for eliminating water from solvent), or agriculture and gardening (e.g., greenery). A variety of water-absorbing resins suitable for the respective purposes have been suggested.

[0003] However, ordinary water-absorbing resin has inferior water absorbency under pressure, although its

absorbency under no pressure is high. Therefore, the water-absorbing resin cannot provide sufficient absorbency in the case where the water-absorbing resin is used for water-absorbing material on which high load is to be applied while being used (e.g., a paper diaper for adults that has been increasingly demanded in recent years). Accordingly, there has been a demand for resin that exhibits excellent absorbency under pressure, especially under high pressure, while maintaining high absorbency under no pressure.

[0004] Further, with respect to pure saline, ordinary water-absorbing resin physiological constantly exhibits high absorbency for a long period of time. However, with respect to urine, it has been known that the ordinary water-absorbing resin exhibits a unique phenomenon. Specifically, a gel that has absorbed urine and therefore has swelled is deteriorated and destroyed as time passes by. Therefore, in order to utilize the water-absorbing resin as a water-absorbing material (e.g., paper diapers), it is strongly demanded that the durability of swelled gel having absorbed urine is improved while excellent absorbencies both under no pressure and under high pressure are maintained.

[0005] One method of improving the resistance (the durability will be referred to as urine-resistibility hereinafter) of the water-absorbing resin against urine is a

method in which the amount of cross-linking agent to be used in polymerization is increased so as to increase the cross-linking density of the water-absorbing resin. This method, however, requires high production costs and only produces a water-absorbing resin that exhibits significantly reduced absorbency under no pressure.

There has been suggested another method of [0006] improving the urine-resistibility of the water-absorbing resin. Specifically, a particular additive is added to the water-absorbing resin. Examples of the additives include: an oxygen-containing reducing inorganic salt (Japanese Unexamined Patent Publication No. 63-118375, U.S. Patent No. 4863989, U.S. Patent No. 4972019); an anti-oxidant (Japanese Unexamined Patent Publication No. 63-127754); an oxidant (Japanese Unexamined Patent Publication No. 63-153060); and reductant containing sulfur (Japanese Unexamined Patent Publication 63-272349). However, regardless of which one of the additives is used, the urine-resistibility and handiness cannot be improved to a satisfactory level. Moreover, the absorbency, both under no pressure and under high pressure, of the water-absorbing resin decreases.

[0007] Further, there has been suggested another method of improving the urine-resistibility of the water-absorbing resin. Specifically, a particular compound is added during polymerization. Examples of the above

method include: polymerization performed in the presence of a particular amount of chain transfer agent and a particular amount of cross-linking agent (Japanese Unexamined Patent Publication No. 2-255804, Japanese Unexamined Patent Publication No. 3-179008, EP Patent No. 0372981), polymerization performed in the presence of hypophosphorus compound (Japanese Unexamined Patent Publication No. 2-300210), and polymerization performed in the presence of water-soluble phosphoric acid type compound (Japanese Unexamined Patent Publication No. 5-97929).

[8000]

[Problem to be solved by the invention] These methods can improve the urine-resistibility of the water-absorbing resin. However, none of the methods can provide a water-absorbing resin that exhibits high absorbency under high pressure.

[0009] Thus, the conventional water-absorbing resin is inferior in at least one of the absorbency under no pressure, the absorbency under high pressure, and urine-resistibility. Therefore, it has not been realized a water-absorbing resin that is excellent in the absorbency under no pressure, the absorbency under high pressure, and urine-resistibility.

[0010] For this reason, there has been a demand for a water-absorbing resin that is excellent in all of (i) the

absorbency under no pressure, (ii) the absorbency under high pressure, and (iii) the urine-resistibility. Furthermore, a production method of the water-absorbing resin has also been demanded. In other words, the present invention is in view of the above conventional problems, and has as an object to provide a water-absorbing resin that is excellent in absorbency, both under no pressure and under high pressure, and in urine-resistibility. The present invention has another object to provide a production method of the water-absorbing resin.

[0011]

[Means for solving problem] In order to achieve the above objects, the inventors of the present application have diligently researched a water-absorbing resin and a production method thereof. As a result, the inventors a water-absorbing resin excellent that absorbency, both under no pressure and under high pressure, and in urine-resistibility can be produced by (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent salt, phosphorous acid and/or its aqueous and polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt, (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in

the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat. Finally, the present invention was completed.

That is, in order to solve the above problems, [0012] the invention of Claim 1, which is a production method of a water-absorbing resin, is adapted so that the production method of a water-absorbing resin includes the steps of (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent phosphorous acid and/or its salt, polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt so as to produce a water-absorbing resin precursor, and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating with heat.

In order to solve the above problems, invention of Claim 2, which sets forth a production method of a water-absorbing resin, is adapted so that, in method of Claim 1, the internal the production cross-linking agent is used within the range of from 0.02 mol% with respect to the hydrophilic mol% to unsaturated monomer.

[0014] In order to solve the above problems, the invention of Claim 3, which sets forth a production method of a water-absorbing resin, is adapted so that, in

the production method of one of Claims 1 and 2, the phosphorous acid and/or its salt is used within the range of from 0.01 % to 5 % by weight with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[0015] In order to solve the above problems, the invention of Claim 4, which sets forth a production method of a water-absorbing resin, is adapted so that the production method of one of Claims 1, 2, and 3 includes the step of performing the aqueous polymerization using persulfate.

[0016] The above method enables to produce a water-absorbing resin that is excellent in absorbency, both under no pressure and under high pressure, and in urine-resistibility.

[0017] Further, in order to solve the above problems, the water-absorbing resin of the invention as set forth in Claim 5 is adapted so that (i) the physiological saline has an absorbency 36g/g or greater under no pressure of and an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure and (ii) a flow rate of 1 mm/min or lower at a time 16 hours have passed since artificial urine was absorbed.

[0018] With the above arrangement, the water-absorbing resin can become excellent in absorbency, both under no pressure and under high pressure. Moreover, the water-absorbing resin is excellent in urine-resistibility. Therefore, the water-absorbing resin is

suitable for paper diapers for babies or sanitary napkins. Further, the water-absorbing resin can be utilized for sanitary material (e.g., diapers for adults) on which high load is to be applied, which sanitary material has been increasingly demanded in the recent years.

[0019] The following describes the present invention in detail. In the present invention, the absorbency under no pressure means an absorbency of water-absorbing resin with respect to physiological saline, which absorbency is measured under the condition where no pressure is being applied to the water-absorbing resin. The method of measuring the absorbency under no pressure will be specifically described in the Examples below.

[0020] On the other hand, in the present invention, the absorbency under high pressure means an absorbency of water-absorbing resin, which absorbency is measured under the condition where a pressure of, for example, 50 g/cm² is being applied to the water-absorbing resin. The method of measuring the absorbency under high pressure will be specifically described in the Examples below.

[0021] Further, in the present invention, the flow rate after artificial urine absorption is used to evaluate the level of liquidification of the hydrate gel the flow rate after artificial urine absorption. The flow rate the flow rate after artificial urine absorption is calculated on the basis of a flow rate at a time when (i) a predetermined amount of

の対象を変えるというです。 くられているとのできない。

artificial urine has been absorbed by the water-absorbing hydrate gel that is (ii) swelled and predetermined magnification has been left under predetermined condition for a predetermined period of time (e.g., 16 hours). The flow rate means a distance the hydrate gel moves in a unit of time while the container containing the hydrate gel is being leaned. Further, the artificial urine is an aqueous solution in which urea, sodium chloride, magnesium sulfate, calcium chloride, and L-ascorbic acid are dissolved in such a way that the respective ratios thereof are approximately equal to that in natural urine. By using the flow rate at the time when artificial urine has been absorbed. the the the water-absorbing urine-resistibility of resin evaluated. Specifically, if the flow rate at the time when the artificial urine has been absorbed is fast, then it is determined that the water-absorbing resin is significantly deteriorated by the artificial urine and therefore is inferior in urine-resistibility. The method of measuring the flow rate at the time when the artificial urine has been absorbed will be specifically described in the Examples below.

[0022] The water-absorbing resin according to the present invention is produced by (i) synthesizing a particular water-absorbing resin precursor and (ii) treating the water-absorbing resin precursor with heat in

the presence of surface cross-linking agent. The water-absorbing resin precursor is produced by aqueous polymerization using hydrophilic unsaturated monomer in the presence of internal cross-linking agent and phosphorous acid and/or its salt.

[0023] The hydrophilic unsaturated monomer (the hydrophilic unsaturated monomer will be referred to as a monomer hereinafter) contains acrylic acid and/or its alkali metal salt as its main component. In order to further improve the absorbency of the water-absorbing resin, it is preferable that the acrylic acid content and its alkali metal salt content in the monomer be 70 mol% or greater, or more preferably, 90 mol% or greater.

[0024] In order to further improve the absorbency of the water-absorbing resin, it is preferable that the alkali metal salt content in acrylic acid with respect to the total amount of acrylic acid and its alkali metal salt be 30 mol% or greater, or more preferably, in the range of from 50 mol% to 80 mol%.

[0025] The monomer may contain, when necessary, an unsaturated monomer other than the acrylic acid. The monomer other than acrylic acid is not particularly limited. Concrete examples of the monomer other than acrylic acid include: anionic unsaturated monomers (and their salts) such as methacrylic acid, maleic acid, vinyl sulfonic acid, stylenesulfonic acid,

2-(meth)acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid,

2-(meth)acryloylethanesulfonic

acid,

2-(meth)acryloylpropanesulfonic acid, and the like; non-ionic hydrophilic group containing unsaturated monomers such as (meth)acryl amide,

N-ethyl(meth)acrylamide, N-n-propyl(meth)acrylamide,

N-isopropyl(meth)acrylamide,

N, N-dimethyl(meth)acrylamide,

2-hydroxyethyl(meth)acrylate,

2-hydroxypropyl(meth)acrylate,

methoxypolyethyleneglycol(meth)acrylate,

polyethyleneglycolmono(meth)acrylate, vinylpyridine,

N-vinylpyrrolidone, N-acryloylpiperidine,

N-acryloylpyrrolidine, and the like; and

cationic unsaturated monomers such as

N, N-dimethylaminoethyl(meth)acrylate,

N, N-diethylaminoethyl (meth) a crylate,

N, N-dimethylaminopropyl(meth)acrylate,

N,N-dimethylaminopropyl(meth)acrylamide, and their quaternary salts. In a case where a monomer other than acrylic acid is used, the monomer content is preferably 30mol% or less, and more preferably 10mol% or less.

[0026] The internal cross-linking agent used in the aqueous polymerization using the monomer is a compound containing a plurality of polymerizable unsaturated groups or a plurality of reactive groups. Examples of the

cross-lining includes: internal agent (B) N, N'-methylenebis (meth) acrylamide, (poly)ethyleneglycoldi(meth)acrylate, (poly)propyleneglycoldi(meth)acrylate, trimethylolpropanedi(meth)acrylate, trimethylolpropanetri(meth)acrylate, glycerictri(meth)acrylate, glycericacrylatemethacrylate, ethyleneoxide denatured trimethylolpropanetri(meth)acrylate, pentaerythritoltetra(meth)acrylate, dipentaerythritolhexa(meth)acrylate, triallylcyanurate, triallylisocyanurate, triallylphosphate, triallylamine, poly(meth)allyloxyalkanes, (poly)ethyleneglycoldiglycidylether, glyceroldiglycidylether, ethyleneglycol, polyethyleneglycol, propyleneglycol, glycerin, pentaerythritol, ethylenediamine, polyethyleneimine, glycidyl(meth)acrylate and the like. These internal cross-linking agents may be used solely or in a suitable combination. It is more preferable that a compound, among the above exemplified compounds, having a plurality of polymerizable unsaturated groups be used as the internal cross-linking agent.

[0027] It is preferable that the internal cross-linking agent content with respect to the total amount of the above monomer be in the range of from 0.02 mol% to 3 mol%, or more preferably in the range of from 0.05 mol%

1.5 mol%. It is not preferable that the internal cross-linking agent content be less than 0.02 mol% because, in this case, a component that can be dissolved into water increases. In other words, a water-soluble component increases. Moreover, the swelled gel having absorbed water becomes slimier. Therefore, in the case where the swelled gel is used in, for example, diapers, not only uncomfortable feeling is provided to the user, but also the urine-resistibility is degraded. On the other hand, it is not preferable that the internal cross-linking agent content be more than 3 mol%, because, in this case, the absorbency of the water-absorbing resin precursor under no pressure decreases significantly, and consequently, both the absorbency of water-absorbing resin under no pressure and the absorbency of water-absorbency resin under high pressure decrease.

In the present invention, phosphorous acid and/or its salt (this will be referred to as phosphorous hereinafter) that is used for (salt) polymerization using the monomer is not particularly limited, as long as it is soluble to water or aqueous solution of monomer. Examples of the phosphorous acid (salt) include: phosphorous acid; normal salt ofphosphorous acid, such as disodium phosphite, dipotassium phosphite, ammonium phosphite; and acid salt of phosphorous acid, such as sodium hydrogen phosphite, potassium hydrogen phosphite, ammonium hydrogen phosphite. Among the phosphorous acid (salt) listed above, disodium phosphite, dipotassium phosphite, and sodium hydrogen phosphite are especially preferable. These phosphorous acid (salt) may be used either solely or in combination of thereof. Further, two or more of the above may be mixed at an arbitrary ratio. Phosphite of cation having a valence of two or greater, such as calcium or barium, is not preferable because such phosphite is usually insoluble to water.

Ιt is preferable that the dosage of [0029] the phosphorous acid (salt) be in the range of from 0.01% by weight to 5% by weight with respect to the monomer, or more preferably in the range of from 0.1% by weight to 2% by weight. In the case where the dosage of the phosphorous acid (salt) is less than 0.01% by weight, the absorbency of the water-absorbing resin precursor under no pressure becomes low, and the absorbency of the water-absorbing resin under pressure no the absorbency of the water-absorbing resin under high pressure also become low. Therefore, this case is not preferable. On the other hand, in the case where the dosage of the phosphorous acid (salt) exceeds 5% by the water-soluble content of produced weight, water-absorbing resin increases significantly. This causes uncomfortable feelings when used in, for example, diapers.

Moreover, the urine-resistibility and the absorbency under high pressure are reduced. Therefore, this case is not preferable, either.

invention, [0030] In the present aqueous polymerization is employed to polymerize a monomer in the presence of an internal cross-linking agent and phosphorous acid (salt) produce so as to water-absorbing resin precursor. In order to perform the aqueous polymerization, a conventionally-known method can be employed. Examples of the conventionally-known method include: casting polymerization in which the polymerization is performed in a cast; performing polymerization belt-conveyer; performing polymerization with an apparatus having a stirring blade (e.g., kneader) by fragmenting the generated hydrate gel polymer. Among the methods listed above, it is especially preferable to polymerize with an apparatus having a stirring blade by fragmenting the polymer because (i) it is easy to remove heat generated during the polymerization and (ii) the polymerization is performed uniformly. The apparatus having a stirring blade is not particularly limited. Examples of the apparatus include: single-armed mixing apparatus; a single-screwed extruder, a two-armed kneader, and a three-armed kneader. Among these apparatuses, it is especially preferable to use the two-armed kneader.

The method for mixing the monomer, the internal cross-linking agent, and phosphorous acid (salt) during the aqueous polymerization is not particularly limited. For example, the internal cross-linking agent and the phosphorous acid (salt) may be mixed directly, and thereafter the solution of the mixture may be mixed with either the monomer or an aqueous solution thereof. Alternatively, the internal cross-linking agent and an aqueous solution of the phosphorous acid (salt) may be mixed, and thereafter the solution of the mixture may be mixed with either the monomer or an aqueous solution thereof. Furthermore, the internal cross-linking agent, the phosphorous acid (salt), and a part of monomer or a part of aqueous solution thereof may be mixed, and thereafter the mixed solution may be mixed with either the rest of the monomer or the rest of the aqueous solution thereof. Furthermore, the internal cross-linking agent, aqueous solution of phosphorous acid (salt), either a part of monomer or a part of aqueous solution of the monomer may be mixed, and thereafter the mixed solution may be mixed with either the rest of the monomer or the rest of the aqueous solution thereof.

[0032] The concentration of the monomer in the aqueous solution during the aqueous polymerization using the monomer in the presence of internal cross-linking agent and phosphorous acid (salt) is not particularly limited,

but it is preferable that the concentration be between 20 % by weight and the saturation concentration, inclusive.

[0033] To start the aqueous polymerization, a radical polymerization initiator (e.g., potassium persulfate, persulfate, ammonium persulfate, sodium peroxide, t-butylhydroperoxide, hydrogen 2,2'-azobis(2-amizinopropane)dihydrochloride) be utilized, for example. Alternatively, active energy rays (e.g., ultraviolet rays, electron rays) may be utilized. Among the examples listed above, it is especially preferable to use persulfate such as potassium persulfate, ammonium persulfate, sodium persulfate and the like. Further, in the case where an oxidizing radical polymerization initiator is used, redox polymerization may be performed by using a combination of reductants (e.g., sodium sulfite, sodium hydrogen sulfite, iron sulfate, L-ascorbic acid). It is preferable that the polymerization initiator content be in the range of from 0.001 mol% to 2 mol%, or more preferably in the range of from 0.01 mol% to 0.5 mol%.

[0034] A hydrophilic polymer (e.g., starch, cellulose, polyvinyl alcohol, polyethyleneglycol, polyacrylic acid (salts)-based cross-linking agent) may be added during the aqueous polymerization. Further, the aqueous polymerization may be performed in the presence of fabric material or an inorganic substance so as to generate a

water-absorbing complex.

The hydrate gel polymer produced by the [0035] aqueous polymerization can be used as a water-absorbing resin precursor as the way it is. However, if the amount of solid content is little, it is preferable that the hydrate gel polymer be dried further. A method of drying the hydrate not particularly limited, polymer is publicly-known drying method can be employed. Examples of the publicly-known drying method include: heated-air drying; microwave ultraviolet-ray drying; azeotropic dehydration in drum-dryer drying; hydrophobic organic solvent; and the like. It is preferable that the polymer be dried such that the dried polymer, that is, the water-absorbing resin precursor consequently contains the solid parts of 60% by weight or greater, or more preferably 90% by weight or greater. The conditions for drying, therefore, should be arranged such that the solid parts of the water-absorbing resin precursor falls into the above range.

[0036] The water-absorbing resin precursor produced by the aqueous polymerization or the water-absorbing resin precursor that is produced by the aqueous polymerization and then is dried may be pulverized or integrated so as to adjust its particle size. The average particle diameter of the water-absorbing resin precursor is not particularly limited, but it is preferable that the

average particle diameter be in the range of from 10 µm to 2000 µm, or more preferably in the range of from 100 µm to 1000 µm. It is further preferable that the average particle diameter be in the range of from 300 µm to 600 um. Further, it is preferable that the particle size distribution of the water-absorbing resin precursor be By adjusting the particle size of narrow. water-absorbing resin precursor to fall into the above range, the absorbency can be improved. Note that water-absorbing resin precursor may be in various shapes including spherical shape, ramentum shape, irregular and pulverized shape, and granular shape.

The water-absorbing resin precursor produced [0037] by the methods described above has some degree of absorbency under no pressure, absorbency under high pressure, and urine-resistibility. However, none of the absorbency under no pressure, the absorbency under high pressure, and the urine-resistibility is in the preferable ranges according to the present invention. Therefore, in order to produce a water-absorbing resin that exhibits (i) high absorbency under no pressure, (ii) high absorbency under high pressure, and (iii) excellent urine-resistibility, increase, by using surface it necessary to cross-linking agent, the cross-linking density in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin precursor so that the cross-linking density of the surface

becomes greater than the internal cross-linking density. In other words, the water-absorbing resin of the present invention is produced by mixing (i) the water-absorbing resin precursor produced by the aqueous polymerization described above and (ii) a surface cross-linking agent that is reactive with the carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and thereafter heating the mixture.

Examples of the surface cross-linking agent [8800] include: polyhydroxy alcohols such as ethyleneglycol, propyleneglycol, glycerin, pentaerythritol, sorbitol, diethyleneglycol, triethyleneglycol, tetraethyleneglycol, dipropyleneglycol, tripropyleneglycol, 1,3-butanediol, 2,4-pentanediol, 1,5-pentanediol, 1.4-butanediol, 1,6-hexanediol, 2,5-hexanediol, trimethylolpropane, and epoxy compounds multivalent like; ethyleneglycoldiglycidylether,

polyethyleneglycoldiglycidylether,

diglycerolpolyglycidylether, polyglycerolpolyglycidylether, propyleneglycoldiglycidylether,

polypropyleneglycoldiglycidylether, and the like; multivalent amines such as diethanolamine, triethanolamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, and the like;

multivalent isocyanate compounds such as 2,4-tolylenediisocyanate, hexamethylenediisocyanate, and

(1,3-dioxolan-2-one), carbonate ethylene (4-methyl-1,3-dioxolan-2-one), propylene carbonate epichlorohydrin, 4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-one, epibromohydrin, and the like. The surface cross-linking agent, however, is not limited to the compounds listed above. The polyhydroxy alcohols or multivalent epoxy compounds among the compounds listed above are especially preferable because any of them can improve the absorbency of the water-absorbing resin. These surface cross-linking agents may be used solely or in combination. It is preferable that the amount of the surface [0039] cross-linking agent to be used be in the range of from 0.001 parts by weight to 5 parts by weight with respect to the solid parts of the weight of by 100 parts water-absorbing resin precursor, or more preferably in the range of from 0.01 parts by weight to 2 parts by weight, although the preferable amount depends upon which compound or which combination of compounds is used. By using the surface cross-linking agent listed above, the cross-linking density in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin precursor (i.e., water-absorbing resin) can be greater than the internal cross-linking density. It is not preferable to use more than 5 parts by weight of surface cross-linking agent because (i) it is not economical and (ii) this amount is excess for forming an optimum cross-linking structure in the water-absorbing resin. Further, it is also not preferable to use less than 0.001 parts by weight of surface cross-linking agent because, in this case, it is difficult to upgrade the properties, such as the urine-resistibility or the absorbency under high pressure, of the water-absorbing resin.

[0040] In mixing the water-absorbing resin precursor and the surface cross-linking agent, it is preferable to use water as a solvent. It is preferable that the amount of water to be used be greater than 0 and equal to or less than 20 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the solid parts of the water-absorbing resin precursor, or more preferably in the range of from 0.5 parts by weight to 10 parts by weight, although the preferable amount depends upon, for example, the type or the particle diameter of the water-absorbing resin precursor.

Further, if necessary, a hydrophilic organic [0041] solvent when may be added as the surface water-absorbing resin precursor and cross-linking agent mixed. Examples of the are hydrophilic organic solvent include: lower alcohols such as methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, t-butyl alcohol, and the like; ketones such as acetone and the like; ethers such as dioxane, tetrahydrofuran, and the

like; amides such as N,N-dimethylformamide and the like; sulfoxides such as dimethylsulfoxide and the like; and the like. An amount of the hydrophilic organic solvent to be added is preferably not more than 20 parts by weight, and more preferably in the range of from 0.1 parts by weight to 10 parts by weight, with respect to 100 parts by weight of a solid parts of the water-absorbing resin precursor, although the amount of water to be added depends on the particle diameter, and the like of the water-absorbing resin precursor.

The surface cross-linking agent may be added [0042] to the water-absorbing resin precursor, for example, when the water-absorbing resin precursor has been dispersed in the hydrophilic organic solvent. The method of mixing them is not particularly limited. Among a variety of mixing methods, it is preferable to employ a method in which (i) surface cross-linking agent is dissolved, necessary, in water and/or hydrophilic organic solvent, and (ii) this is sprayed or dropped directly onto the water-absorbing resin precursor. Further, in the case used in mixing, where water is the for example water-insoluble micro particle powder or a surfactant may be added.

[0043] In order to mix the water-absorbing resin precursor and the surface cross-linking agent uniformly and assuredly, it is preferable that a mixing apparatus

having a strong mixing power be used in order to mix the water-absorbing resin precursor and the surface cross-linking agent. Examples of the mixing apparatus include: a circular-tube type mixing apparatus, a double-wall circular cone type mixing apparatus, a V-shape type mixing apparatus, a ribbon type mixing apparatus, a screw type mixing apparatus, a fluidized furnace rotary desk type mixing apparatus, an air-flow mixing apparatus, a two-armed kneader, an internal mixing apparatus, a pulverizing type kneader, a rotary mixing apparatus, and a screw type extruder.

The water-absorbing resin precursor and the [0044] surface cross-linking agent are mixed and then treated with heat. Thereafter, a cross-link is formed in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin precursor. It is preferable that the temperature during the heat treatment be in the range of from 160 °C to 250 °C, although the which preferable range depends upon cross-linking agent is used. In the case where the heat treatment is performed at a temperature lower than 160 °C, the cross-linking structure is not formed uniformly, and water-absorbing resin having excellent therefore a properties (e.g., absorbency under high pressure) cannot be produced. Thus, this case is not preferable. Further, in the case where the heat treatment is performed at a temperature higher than 250 C°, the water-absorbing resin

precursor is deteriorated. This degrades the properties and the urine-resistibility of the water-absorbing resin. Thus, this case is not preferable, either.

[0045] To perform the heat treatment described above, an ordinarily-used dryer or a heating furnace may be used. For example, a trench type mixing dryer, a rotary type dryer, a desk type dryer, a fluidized bed type dryer, an air-flow type dryer, or an infrared dryer may be used.

produced by the above methods, the water-absorbing resin has (i) 36 g/g or greater absorbency under pressure with respect no physiological saline, (ii) 24 g/g or greater under absorbency high pressure with respect physiological saline, and (iii) 1 mm/min or less of flow rate at a time when 16 hours have passed since the artificial urine was absorbed. Therefore, the water-absorbing resin of the present invention is suitable not only for paper diapers for babies and sanitary napkins, but also for sanitary material (e.g., diapers for adults) that is to be heavily loaded while being used, which sanitary material has been increasingly demanded.

[0047] It is not certain what causes the water-absorbing resin of the present invention to exhibit (i) significantly excellent urine-resistibility and (ii) high absorbency under both no pressure and high pressure. It is considered that a synergy of the following two factors

contributes thereto. The first factor is that the monomer is polymerized by the aqueous polymerization performed under the presence of the internal cross-linking agent and the phosphorous acid (salt) so that a network having an optimum inter-crosslink molecular weight is formed. The second factor is that the surface of such water-absorbing resin precursor is treated with a particular surface cross-linking agent so that the cross-linking densities in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin can be graded.

[0048]

[Examples] The following describes the present invention more specifically, with reference to Examples and Comparative Examples. The present invention, however, is not limited to the description below. The properties of the water-absorbing resin were measured by the methods described later. Further, the word "parts" in the following Examples and Comparative Examples indicates "parts by weight".

[0049] (a) Absorbency under no pressure

First, 0.2 g of water-absorbing resin was evenly put into a tea-bag type pouch (60 mm x 60 mm) made of non-woven fabric, and was soaked in sodium chloride aqueous solution (physiological saline) of 0.9% by weight. When 60 minutes passed, the tea-bag type sac was taken out therefrom and dewatered using a centrifugal separator

with a centrifugal force (250 G) for three minutes. Thereafter, weight $W_1(g)$ of the tea-bag type pouch was measured. Further, the same process was carried out without using the water-absorbing resin. Thereafter, weight $W_0(g)$ of the tea-bag type pouch was measured. Then, with weights W_0 and W_1 , the absorbency (g/g) under no pressure was calculated according to the following equation:

Absorbency (g/g) under no pressure

= $(W_1(g)-W_0(g))/amount(g)$ of water-absorbing resin - 1.

[0050]

(b) Absorbency under high pressure

First of all, the following briefly describes a measurement apparatus used for measuring the absorbency under high pressure, with reference to Figure 1.

[0051] As illustrated in Figure 1, the measurement apparatus is constituted of: a balance 1; a container 2 that is placed on the balance 1 and has a predetermined capacity; an external air inlet pipe 3; a conduit pipe 4; a glass filter 6; and a measurement section 5 that is placed on the glass filter 6. The container 2 has an aperture 2a on the top thereof and an aperture 2b on the side face thereof. The external air inlet pipe 3 is inserted into the aperture 2a, and the conduit pipe 4 is mounted in the

aperture 2b. Further, in the container 2, a predetermined amount of physiological saline 12 is stored. A lower end of the external air inlet pipe 3 is soaked in the physiological saline 12. The external air inlet pipe 3 is provided to maintain the pressure in the container 2 at approximately a same level as that in the atmosphere. The glass filter 6 has a diameter of 70 mm. The container 2 and the glass filter 6 are connected to each other by the conduit pipe 4 made of silicone resin. Further, the position and the height of the glass filter 6 is fixed with respect to the container 2.

Further, the measurement section 5 is provided [0052] with: a filter paper 7; a supporting cylinder 9 with an inner diameter of 60 mm; a wire net 10 adhered to a bottom part of the supporting cylinder 9; and a weight 11. In the measurement section 5, the filter paper 7 and the supporting cylinder 9 (in other words, the wire net 10) are placed on the glass filter 6 in the order as listed. Furthermore, the weight 11 is placed on top of the wire net 10, that is, inside of the supporting cylinder 9. The wire net 10 is made of stainless-steel and has 400 meshes (the size of each mesh is 38 µm). Further, the top surface of the wire net 10 is placed on the same level as the height of the lower end face 3a of the external air inlet pipe 3. In other words, the height of the face of the wire net 10, which face is in contact with the water-absorbing

resin 15, is the same as that of the lower end face 3a of the external air inlet pipe 3. As such, a predetermined amount of the water-absorbing resin 15 is evenly dispersed on the wire net 10. The weight of the weight 11 is 1413 g. This makes it possible to evenly apply a load of 50.0 g/cm² with respect to the wire net 10 and therefore to the water-absorbing resin 15.

[0053] With the measurement apparatus structured as described above, the absorbency under high pressure was measured. The following describes the measurement method.

First all, predetermined preparatory [0054] operations were performed, which preparatory operations include, for example, pouring a predetermined amount of physiological saline 12 into the container 2, and inserting the external air inlet pipe 3 into the container 2. Then, the filter paper 7 was placed on the glass filter 6. Further, concurrently with placing the filter paper 7 on the glass filter 6, (i) 0.9 g of water-absorbing resin was evenly dispersed inside of the supporting cylinder 9, that is, on the wire net 10, and (ii) the weight 11 was placed on top Thereafter, the of the water-absorbing resin 15. supporting cylinder 9 in which the wire net 10, the water-absorbing resin 15, and the weight 11 had been placed on top of the filter paper 7 were placed such that the center of the supporting cylinder 9 coincided with the center of the glass filter 6.

Weight W2(g) of the physiological saline 12 that was absorbed by the water-absorbing resin 15 in 60 minutes since the supporting cylinder 9 had been placed on top of the filter paper 7 was calculated on the basis of the values measured by the balance 1. Furthermore, the operations were performed without using water-absorbing resin 15. The blank weight, that is, the weight of the physiological saline 12 absorbed by a component other than the water-absorbing resin 15 (e.g., filter paper 7) was calculated on the basis of the values measured by the balance 1. The blank value will be referred to as blank value W3(g). Then, weight W2(g) was adjusted by using blank value W3(g) so as to calculate weight W₄(g) of the physiological saline that was actually absorbed by the water-absorbing resin in 60 minutes since the beginning of the absorption. Weight W4(g) was calculated according to the following formula:

$$W_4(g) = W_2(g) - W_3(g).$$

By using weight $W_4(g)$ and the weight (0.9 g) of the water-absorbing resin, the absorbency (g/g) under high pressure was calculated according to the following formula:

absorbency (g/g) under high pressure

= W₄(g)/ weight (g) of water-absorbing resin.

(c) Flow rate after artificial urine was absorbed [0056]First of all, artificial urine was produced. Specifically, 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, and 4855 g of ion exchanged water were mixed, and then L-ascorbic acid was added at 0.005% by weight. Thereafter, 2 g of water-absorbing resin was placed into a 120 ml-container (inner diameter of 54 mm) having a lid and made of polypropylene. The artificial urine was added to let the water-absorbing resin absorb the artificial urine. As a result, a hydrate gel made of the water-absorbing resin swelled for 25 times larger was produced. The hydrate gel was left in the atmosphere where temperature was 37 °C and the relative humidity was 90%. Then, when (i) 16 hours passed and (ii) 20 hours passed, the container was leaned 90° to measure the distance the hydrate gel on the lower part of the container moved in one minute. Finally, on the basis of the distance, the flow rate (mm/min) at a time when the artificial urine had been absorbed was calculated.

[0057] (d) Examination of urine-resistibility

In the same manner as the measurement of the flow rate
at the time after the artificial urine was absorbed, the
water-absorbing resin having absorbed the artificial urine,

or hydrate gel, was left, and after (i) 16 hours passed and (ii) 20 hours passed, the condition of the hydrate gel was visually observed. If the hydrate gel had not been destroyed, then the condition was evaluated as "good". On the other hand, if the hydrate gel had been destroyed, then the condition was evaluated as "poor".

In the present Example, as a [0058] [Example 1] monomer mainly containing acrylic acid and the alkali metal salt thereof, a partially-neutralized sodium acrylic acid (neutralization ratio: 75 mol%) was used. In other words, a mixture (the mixture will be referred to as an acrylic monomer hereinafter) containing the acrylic acid and the sodium acrylic acid at a molar ratio of 1:3 was used. With 5367 g of aqueous solution containing 33% of the partially-neutralized sodium acrylic acid, (i) 5.74 g of polyethyleneglycoldiacrylate (PEGDA) (0.06 mol% with respect to acrylic monomer), acting as a cross-linking and 10.6 of sodium hydrogen agent. phosphite 2.5 hydrate (0.6% by weight with respect to acrylic monomer), acting as phosphorous acid (salt), were dissolved. As a result, a reaction liquid was produced.

[0059] Then, the reaction liquid was supplied into a reactor vessel which was constituted of a lid and a two-armed kneader (content volume of 10 liters) that was made of stainless-steel, was jacketed, and is provided with two sigma blades. While the reaction liquid was

maintained at 26°C, the inside of the system was replaced with nitrogen gas. Thereafter, the reaction liquid was stirred with a blade of the kneader, (i) 12 g of aqueous solution containing 20 % of sodium persulfate and (ii) 10 g of aqueous solution containing 1 % of L-ascorbic acid were added in order to start the polymerization. After the polymerization was performed for 60 minutes, fragmented hydrate gel polymer was produced and taken out therefrom.

[0060] The hydrate gel polymer was spread on the wire net and dried with hot air at 160° C for 60 minutes. The hydrate polymer thus dried was pulverized by a vibrating mill and classified. As a result, a water-absorbing resin precursor whose color was white and particle diameter was 75 μ m to 850 μ m was produced. The water-absorbing resin precursor had 51 g/g of absorbency under no pressure.

[0061] To 100 parts of the water-absorbing resin precursor, (i) a surface cross-linking agent (0.05 parts of ethyleneglycoldiglycidylether and 0.5 parts of glycerin) and (ii) water solution composed of (a) 3 parts of water and (b) 0.75 parts of isopropyl alcohol were mixed. The mixture was treated with heat at 200°C for 50 minutes. As a result, a water-absorbing resin was produced. With regard to the water-absorbing resin having been produced, (i) the absorbency under no pressure, (ii) the absorbency

under high pressure, and (iii) the gel flow rate (the gel flow rate will be referred to as the property hereinafter) of the water-absorbing resin were measured. These values (the values will be simply referred to as results hereinafter) are shown in Table 1.

[Example 2] The same reactions as in Example 100621 1 were performed under the same conditions therein, except that 10.6 g of disodium phosphite (0.6% by weight with respect to acrylic monomer), acting as phosphite, was 10.6 g of sodium hydrogen place of used phosphite 2.5 hydrate in Example 1. As a result, water-absorbing resin precursor was produced. The absorbency of the water-absorbing resin precursor under no pressure was 48g/g. Further, the water-absorbing resin precursor was treated with heat under the same except that Example 1, in conditions as water-absorbing resin was heated for 45 minutes instead of 50 minutes. As a result, a water-absorbing resin was produced. The properties of the water-absorbing resin were measured. The results of the measurement are shown in Table 1.

reactions and The Example 3] same [0063] operations as in Example 1 were performed, except that 8.86 g of dipotassium phosphite (0.5% by weight with respect to acrylic monomer), acting as phosphite, was of sodium hydrogen 10.6 g used in place of

phosphite 2.5 hydrate in Example 1. As a result, a water-absorbing resin precursor was produced. The absorbency of the water-absorbing resin precursor under no pressure was 50 g/g. Further, the water-absorbing resin precursor was treated with heat under the same conditions as in Example 1 so as to produce the water-absorbing resin. The properties of the water-absorbing resin were measured. The results of the measurement are shown in Table 1.

[Comparative Example 1] The same reactions [0064] and operations as in Example 1 were performed, except of polyethyleneglycoldiacrylate amount the that (PEGDA) was changed to 2.87 g (0.03 mol% with respect to acrylic monomer) from 5.74 g and (ii) sodium hydrogen phosphite 2.5 hydrate was not used. As a result, a water-absorbing resin precursor was produced. The absorbency of water-absorbing resin precursor under no pressure was 52 g/g. Then, the water-absorbing resin treated with heat under the same precursor was conditions as in Example 1. As a result, a comparative water-absorbing resin was produced. The properties of the comparative water-absorbing resin were measured. The results of the measurement are shown in Table 1. Note that "the flow rate is more than measurement range" indicates that the hydrate gel was flowed out of the container immediately after the container was leaned, and therefore the flow rate could not be measured.

[Comparative Example 2] The same reactions [0065] and operations as in Example 1 were performed, except that 0.89 g of sodium hypophosphite 1hydrate (0.05% by weight with respect to acrylic monomer) was used in place of 10.6 g of sodium hydrogen phosphite 2.5 hydrate in Example 1. As a result, a water-absorbing resin precursor was produced. The absorbency of water-absorbing resin precursor under no pressure was 52 g/g. Further, the water-absorbing resin precursor was treated with heat under the same conditions as in Example 1, except that the water-absorbing resin precursor was heated for 65 minutes instead of 50 minutes. As a result, a comparative water-absorbing resin was produced. Results of the properties of the comparative the measurement of water-absorbing resin that was produced are also shown in Table 1.

[0066] [Comparative Example 3] In a flask provided with a nitrogen gas inlet tube, 121.4 g of aqueous solution containing 45% by weight of partially-neutralized sodium acrylic acid (neutralization ration: 70 mol%) were supplied. Then, (i) 0.0315 g of N,N-methylenebisacrylamide (0.032 mol% with respect to partially-neutralized sodium acrylic acid), acting as an internal cross-linking agent, and (ii) 0.598 g of disodium phosphite 5hydrate (1.09% with respect to acrylic monomer), acting as phosphorous acid

(salt), were dissolved into the aqueous solution. Further, 0.56 g of hydrogen peroxide 35% solution, acting as polymerization initiator, was added to the aqueous solution. Thereby, a reaction liquid was produced. Then, the inside of the flask was replaced with nitrogen gas so that the reaction liquid was deaerated.

Further, the dispersion liquid was produced by 100671 cyclohexane and 0.9 g of placing sorbitanmonostearate in a 500 ml four-necked flask having four apertures, which flask was provided with stirrer, a reflux condenser, a thermometer, and a nitrogen gas inlet tube. The inside of the system was replaced with nitrogen gas. Then, while the temperature of the reaction liquid was maintained in the range of from 55°C to 70°C, a reverse-phase suspension polymerization was performed. The polymerization was finished 60 minutes after the polymerization had started, and thereafter azeotropy dehydration was performed. As a result, a precipitate was generated. The precipitate was filtered to produce a water-absorbing resin precursor.

[0068] Then, 100 parts of the water-absorbing resin precursor that had been produced was mixed with 80 parts of cyclohexane, 0.2 parts of γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane, and 0.5 parts of di-n-butyl tin dilaurylate. The mixture was treated with heat at 60°C for 30 minutes, and thereafter at 100°C for

30 minutes. Then, the mixture was dried under reduced pressure. As a result, a comparative water-absorbing resin was produced. The properties of the comparative water-absorbing resin were measured. The results of the measurement are shown in Table 1.

[0069]

[Table 1]

						
	Absorben	Absorben	16 ho	urs after	20 hou	ırs after
		cy under	artificial	urine was	artificial	urine was
	cy under	· •	abs	orbed	absorbed	
	no	high	Visual		Visual	flow rate
	pressure	pressure	observa	flow rate	observa	
	(g/g)	(g/g)	tion	(mm/min)	tion	(mm/min)
EXAMPLE	41	26	GOOD	0	GOOD	0
1	• • •	20	0002			
EXAMPLE	39	26	GOOD	0	GOOD	0
2	39	20	U U U U	Ŭ	GOOD	
EXAMPLE	40	28	GOOD	0	GOOD	0
3	40	26	door	J	i	
COMPARA						More than
TIVE	40	26	BAD	3	BAD	measurem
EXAMPLE	40	20	DAD	J	D.1.5	ent range
1						cht runge
COMPARA						
TIVE	41	23	BAD	0-1	BAD	1
EXAMPLE	1	25	D.1.D		1	
2						
COMPARA				More than		More than
TIVE		5.6	BAD		BAD	measurem
EXAMPLE	69	5.6	BAD	measureme	DAD	
3		1		nt range		ent range

[0070] As it is apparent from the results of Examples 1 to 3 and the results of Comparative Examples 1 to 3, in comparison with the comparative water-absorbing resins,

the water-absorbing resin of the present Examples is excellent in (i) the absorbency under no pressure, (ii) the absorbency under high pressure, and (iii) urine-resistibility.

[0071]

[Effects of the invention] With the above structure, the water-absorbing resin has (i) 36 g/g or greater of absorbency under no pressure with respect to physiological saline, 24 g/g or greater of absorbency under high pressure with respect to physiological saline, and (iii) 1 mm/min or less of flow rate at the time when 16 hours have passed since the artificial urine was absorbed. Thus, the water-absorbing resin is excellent in (i) the absorbency under no pressure, (ii) the absorbency under high pressure, and (iii) the urine-resistibility.

[0072] Accordingly, the water-absorbing resin of the present invention is suitable for paper diapers for babies or sanitary napkins. Furthermore, the water-absorbing resin is also suitable for sanitary materials (e.g., diapers for adults) that are to be heavily loaded while being used, which sanitary material has been increasingly demanded.

[0073] Therefore, in the above method, aqueous polymerization is performed, in the presence of internal cross-linking agent and phosphorous acid and/or its salt, using a hydrophilic unsaturated monomer containing a particular content so as to produce a water-absorbing

resin precursor. Then, a particular surface cross-linking agent is added to the water-absorbing resin precursor, and the mixture is treated with heat. As a result, a water-absorbing resin having the excellent properties described above is produced. Therefore, the above method is suitable for producing the water-absorbing resin.

[Brief description of drawings]

[Figure 1] A cross sectional diagram schematically illustrating a measurement apparatus used for measuring an absorbency under high pressure, which absorbency is one of the properties of the water-absorbing resin of the present invention.

[Explanations of letters or numerals]

- 1 balance
- 2 container
- 3 external air inlet pipe
- 4 conduit pipe
- 5 measurement section
- 6 glass filter
- 7 filter paper
- 9 supporting cylinder
- 10 wire net
- 11 weight
- 12 physiological saline
- 15 water-absorbing resin

Amendment filed in Japanese Patent Application No. 286263/1995 (Tokuganhei 7-286263) (Publication No. 124710/1997 (Tokukaihei 9-124710))

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. <u>Translation of the Relevant Passages of the Document</u> [Claims] [Claim 1]

A water-absorbing resin produced by (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat, wherein:

the water-absorbing resin has an absorbency of 36 g/g under no pressure where the absorbency under no pressure is measured after soaking the water-absorbing resin in a physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes, and then centrifuging

the water-absorbing resin for 3 minutes by a centrifugal separator at 250 G (250 x 9.81 m/S²);

the water-absorbing resin has an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure where the absorbency under high pressure is measured after the water-absorbing resin absorbs the physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes while being applied with a load of 50.0 g/cm² (4.90 kPa); and

a hydrogel of the water-absorbing resin has a flow rate of 1 mm/min or below where the flow rate is measured after the hydrogel is left for 16 hours in an atmosphere with a temperature of 37°C and a relative humidity of 90%, the hydrogel being the water-absorbing resin that has absorbed artificial urine containing 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, 5 g of calcium chloride, 4855 g of ion-exchanged water, and 0.005wt% of L-ascorbic acid (amount of contents) and consequently has swelled for 25 times larger.

[Claim 2]

A production method of a water-absorbing resin, comprising the steps of (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce water-absorbing resin precursor, the hydrophilic

unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt, and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat, the method further comprising the step of:

performing, in the presence of phosphorous acid and/or its salt, aqueous polymerization using the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 3]

The production method as set forth in Claim 2, wherein the internal cross-linking agent is used within the range of from 0.02 mol% to 3 mol% with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 4]

The production method as set forth in one of Claims 2 and 3, wherein the phosphorous acid and/or its salt is used within the range of from 0.01 % to 5 % by weight with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 5]

The production method as set forth in any one of Claims 2, 3 and 4, further comprising the step of

performing aqueous polymerization using persulfate.

[Claim 6]

The production method as set forth in any one of Claims 2 to 5, wherein:

the water-absorbing resin produced by the method has an absorbency of 36 g/g or greater under no pressure where the absorbency under no pressure is measured after soaking the water-absorbing resin in physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes and then centrifuging the water-absorbing resin for 3 minutes by a centrifugal separator at 250 G (250 x 9.81 m/S²);

- 古書の大き野のはのかのなど

the water-abosrbing resin produced by the method has an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure where the absorbency under high pressure is measured after the water-absorbing resin absorbs the physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes while being applied with a load of 50.0 g/cm² (4.90 kPa); and

a hydrogel of the water-absorbing resin produced by the method has a flow rate of 1 mm/min or below where the flow rate is measured after the hydrogel is left for 16 hours in an atmosphere with a temperature of 37°C and a relative humidity of 90%, the hydrogel being the water-absorbing resin that has absorbed artificial urine

containing 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, 5 g of calcium chloride, 4855 g of ion-exchanged water, and 0.005wt% of L-ascorbic acid (amount of contents) and consequently has swelled for 25 times larger.

[Claim 7]

A sanitary material using the water-absorbing resin set forth in Claim 1.

In order to solve the above problems, [0012]production method of a water-absorbing resin of the present invention, which method includes the steps of (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat, is adapted so that the method further includes the step of performing, in the presence of phosphorous acid and/or its salt, aqueous polymerization using the hydrophilic unsaturated monomer.

[0013] In order to solve the above problems, the production method as set forth in Claim 3 is adapted so that the internal cross-linking agent is used within the range of from 0.02 mol% to 3 mol% with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[0014] In order to solve the above problems, the production method as set forth in Claim 4 is adapted so that the phosphorous acid and/or its salt is used within the range of from 0.01wt% to 5wt% with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

In order to solve the above problems, the [0015] production method as set forth in Claim 5 is adapted so that the method further includes the step of performing aqueous polymerization using persulfate. Further, in order to solve the above problems, the production method as set forth in Claim 6 is adapted so that: the water-absorbing resin produced by the method has an absorbency of 36 g/g or greater under no pressure where the absorbency under no pressure is measured after soaking the water-absorbing resin in physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes and then centrifuging the water-absorbing resin for 3 minutes by a centrifugal separator at 250 G (250 x 9.81 m/S²); the water-abosrbing resin produced by the method has an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure where the absorbency under high pressure is measured after the water-absorbing resin absorbs the physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes while being applied with a load of 50.0 g/cm² (4.90 kPa); and a hydrogel of the water-absorbing resin produced by the method has a flow rate of 1 mm/min or below where the flow rate is measured after the hydrogel is left for 16 hours in an atmosphere with a temperature of 37°C and a relative humidity of 90%, the hydrogel being the water-absorbing resin that has absorbed artificial urine containing 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, 5 g of calcium chloride, 4855 g of ion-exchanged water, and 0.005wt% of L-ascorbic acid (amount of contents) and consequently has swelled for 25 times larger.

the present invention is adapted so that a water-absorbing resin produced by (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat, is adapted so that: the

water-absorbing resin has an absorbency of 36 g/g or greater under no pressure where the absorbency under no pressure is measured after soaking the water-absorbing resin in physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes and then centrifuging the water-absorbing resin for 3 minutes by a centrifugal separator at 250 G (250 x 9.81 m/S²); the water-absorbing resin has an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure where the absorbency under high pressure is measured after the water-absorbing resin absorbs the physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes while being applied with a load of 50.0 g/cm² (4.90 kPa); and a hydrogel of the water-absorbing resin has a flow rate of 1 mm/min or below where the flow rate is measured after the hydrogel is left for 16 hours in an atmosphere with a temperature of 37°C and a relative humidity of 90%, the hydrogel being the water-absorbing resin that has absorbed artificial urine containing 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, 5 g of calcium chloride, 4855 g of ion-exchanged water, and 0.005wt% of L-ascorbic acid (amount of contents) and consequently has swelled for 25 times larger.

<u>(2</u>

	307A	13/18	AGIF		MLN	20/06	
		20/06			MFR	6/00) 8 F
		6/00				15/60	5 1 L
	MAX	2/10	COBF		MAX	2/10) 8 F
技術表示箇所			FΙ	庁内盤理番号	裁別記号		Ü
			-				

(51) In

C0

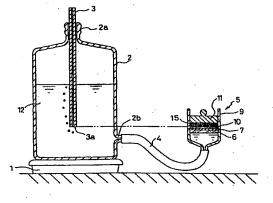
軽値語式 未踏式 競求項の数5 01 (全10頁)

最終頁に統へ			
(74)代理人 弁理士 原 識三	(74)代理人		
1 株式会社日本触媒内			
兵庫県姫路市網干区興浜宇西州992番地の			
長砂 改也	(72) 発明者		
1 株式会社日本触媒内			,
兵庫県施路市網干区興英学西沖992番地の			
★ 上 中華	(72) 発明者	٠.	
1 株式会社日本触媒内			
兵庫県姫路市綱干区與英字西沖992番組の			
抑微 遊	(72) 発明者 柳瀬 透		
大阪府大阪市中央区高路橋4丁目1番1号		平成7年(1995)11月2日	(22)出版日
株式会社日本触媒			
000004628	(71)出頭人 00004628	特顯平7-286263	(21)出魔体中

(54) 【短明の名称】 吸水性樹脂およびその製造方法

収倍率の両方に優れ、しかも耐尿性に優れた吸水性樹脂 6よびその製造方法を提供する。 【課題】 無須圧下での吸収倍率および高加圧下での吸

吸水性制脂前駆体を得た後、酸吸水性樹脂前駆体が有す 配高加圧下吸収倍率は、天秤1と、容器2と、外気吸入 塩木の無加圧下吸収倍率が 36g/4以上、生理食塩水の高 熱処理することにより得られる。吸水性樹脂は、生理食 **るカルボキシル掛と反応可能な表面架橋剤を混合して加** 内部架橋利および亜燐酸塩の存在下で水溶液重合させて 助速度が16時間経過時において 1 mm/min以下である。上 加圧下吸収倍率が 24g/4以上、かつ、人工尿吸収後の流 とからなる副定装策を用いて測定される。 バイブ3と、導管4と、ガラスフィルタ6と、測定部5 **"クリル酸ナトリウムからなる親水性不飽和単量体を** 「解決手段】 吸水性樹脂は、例えばアクリル酸およひ



【特許讃求の徳囲】

剤を混合して加熱処理することを特徴とする吸水性樹脂 榕液重合させて吸水性樹脂前駆体を得た後、酸吸水性樹 質、 および、 単独関および/またはその塩の存在下で水 厲塩を主成分とする親水性不飽和単量体を、内部架橋 指前駆体が有するカルボキシル基と反応可能な表面架構 【請求項1】アクリル酸および/またはそのアルカリ金

られている。

る請求項 1 記載の吸水性樹脂の製造方法。 対して0.02~3 モル%の範囲内で用いることを特徴とす 、請求項2】上記内部架橋剤を、親水性不飽和単量体に

ಕ

ることを特徴とする請求項 1 または2 記載の吸水性樹脂 生不飽利単量体に対して0.01~5 重置%の範囲内で用い [請求項3]上記亜燐酸および/またはその塩を、銀水

特徴とする精求項1、2または3記載の吸水性樹脂の製 [請求項4] 過硫酸塩を用いて水溶液重合させることを

下であることを特徴とする吸水性樹脂。 尿吸収後の流動速度が16時間経過時において 1 mm/min以 上、高加圧下吸収倍率が 240/4以上であり、かつ、人工 【請求項5】生理食塩水の無加圧下吸収倍率が 36g/q込

【発明の群梱な説明】

造方法に関するものである。 に優れ、特に衛生材料に好適な吸水性樹脂およびその製 加圧下および商加圧下の吸収能力に優れ、かつ、耐尿性 その製造方法に関するものである。さらに詳しくは、無 [発明の属する技術分野] 本発明は、吸水性樹脂および

뻥

品等の衛生材料としての利用のみならず、体液吸収材等 野等、非常に多種多様な分野に利用されている。そし を除去する脱水剤等の工業分野、緑化等の農業・園芸分 土木・建築分野、鮮度保持材等の食品分野、溶剤から水 の医療分野、シーリング村(止水材)や桔腐防止材等の [従来の技術] 近年、吸水性樹脂は、低オムツや生理用 これらの用途に応じた吸水性樹脂が種々提案されて

る。そのため、近年ニースが高まってきている大人用の に優れた樹脂が求められている。 まま、加圧下での吸収特性! 特に商加圧下での吸収倍率 きない。そこで、無加圧下での吸収倍率を高く維持した に用いた場合には、充分な吸収性能を発揮することがで 紙オムツのように、使用時に高荷重がかかる吸水性物品 加圧下での吸収倍率は高いが、加圧下での吸収倍率に劣 [0003] しかしながら、一般的な吸水性樹脂は、無

ゲルが経時的に劣化し、崩壊してしまうという特異な現 率を示すが、尿に対しては、尿を吸収して彫涸した後の 塩水に対しては、長時間にわたって安定的に高い吸収倍 【0004】また、一般の吸水性樹脂は、純水や生理負

待開平9-124710

した後の影響ゲルの耐久性を向上させることが強く求め 圧下において優れた吸収倍率を維持しながら、尿を吸収 等の吸水性物品に用いる場合には、無加圧下もよび高加 象を引き起こすことが知られている。従って、柢オムツ

コストが高へなるだけではなく、得られる吸水狂樹脂の **ことが考えられる。しかしながら、上記方法では、製造** 尿性と称する)を向上させる方法としては、重合時の架 **県加圧下での吸収倍率が大幅に低下する。** 韓河の量を増やして、吸水性樹脂の架構密度を高くする 【0005】吸水性樹脂の尿に対する耐久性(以下、耐

分である。しかも、得られる吸水性樹脂は、無加圧下や を用いた場合も、その耐尿性向上の効果や簡便性が不充 朝)等が用いられている。 しかしながら、何れの添加点 60号公報)、確實含有選元剤(特開昭63-272349号公 還元性無機塩(特開昭63~118375号公報、米国特許 486 素されている。上記添加剤としては、例えば、含酸素系 としては、吸水性樹脂に特定の添加剤を加える方法が描 3989号公報、米国特許 4972019号公報)、酸化防止剤 高加圧下における吸収倍率が低下する。 [0006] 吸水性樹脂の耐尿性を向上させる他の方法 (特開昭63-127754号公報)、酸化剤(特開昭63-1530

裕性燐酸系化合物の存在下で重合を行う方法(特関平: 合を行う方法(特開平2-255804号公報、特開平3-179008 ちに他の方法としては、特定の化合物を添加して重合を 存在下で重合を行う方法(特開平2-300210号公報)、ル 号公報、欧州特許 0372981号公報)、次亜燐酸化合物の ば、特定量の連鎖移動剤と特定量の架構剤の存在下で重 行う方法が提案されている。上記方法としては、例え -97929号公報) 等が知られている。 【0007】また、吸水性樹脂の耐尿性を向上させる。

ができないという問題点を有している。 は、吸水性樹脂の耐尿性を向上させることはできるもの **【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法** [8000] 高加圧下での吸収倍率が高い吸水性樹脂が得ること

足させる性能を備えることができないという問題点を有 の少なくとも何れか一つの性能が劣っており、全てを描 [0009]従って、上記従来の吸水性樹脂は、無加圧 下での吸収倍率、高加圧下での吸収倍率、および制尿性

脂およびその製造方法を提供することにある。 発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり 脂、および、その製造方法が嘱包されている。即ち、本 下での吸収性能、および耐尿性の全てに優れた吸水性的 吸収性能の両方に優れ、しかも耐尿性に優れた吸水性樹 その目的は、無加圧下での吸収性能もよび高加圧下での 【0010】このため、無加圧下での吸収性能、高加圧 [0011

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記目

ව

のは、これの日本教養を持ちます

性不飽和単量体を、内部架橋剤、および、亜燐酸および 前駆体を得た後、鼓吸水性樹脂前駆体が有するカルボキ および/またはそのアルカリ金属塩を主成分とする親木 シル掛と反応可能な表面架傾削を混合して加熱処理する 製造方法は、上記の課題を解決するために、アクリル酸 【0012】即ち、請求項1記載の発明の吸水性樹脂の /またはその塩の存在下で水溶液低合させて吸水性樹脂

法は、上記の課題を解決するために、 請求項 1 記載の吸 ることを特徴としている。 性不飽和雄圅体に対して0.02~3 モル%の範囲内で用い 水性樹脂の製造方法において、上記内部架構剤を、銀水 【0013】 請求項2記載の発明の吸水性樹脂の製造方 8

び/またはその塩を、報水性不飽和単量体に対して0.01 法は、上記の課題を解決するために、請求項1または2 ~5 重田%の範囲内で用いることを特徴としている。 記載の吸水性制脂の製造方法のおいて、上記価燐酸およ 【0015】請求項4記載の発明の吸水性樹脂の製造方 【0014】請求項3記載の発明の吸水性樹脂の製造方 뜅

用いて水溶液重合させることを特徴としている。 法は、上記の課題を解決するために、請求項1、2また は3記載の吸水性樹脂の製造方法において、過硫酸塩を [0016]上記方法によれば、無加圧下での吸収性協

性に優れた吸水性樹脂を製造することができる。 および高加圧下での吸収性能の両方に優れ、しかも耐尿

時において1mm/mfn以下であることを特徴としている。 は、上記の課題を解決するために、生理食塩水の無加圧 **貼は、乳幼児用紙オムツや生理用ナプキンに好適である** れ、しかも耐尿性の優れている。従って、上記吸水性樹 上であり、かつ、人工尿吸収後の流動速度が16時間経過 下吸収倍率が 36g/4以上,高加迁下吸収倍率が 24g/4以 かる大人用オムツ等の衛生材料に好適に用いることがて ばかりてなく、近年ニーズが高まりつつある高荷重がか 下での吸収性能もよび高加圧下での吸収性能の両方に優 【0018】上記棋成によれば、吸水性樹脂は、無加田 【0017】また、請求項5記載の発明の吸水性樹脂

ない条件で測定された生理食塩水の吸収倍率である。 おける無加圧下吸収倍率とは、吸水性樹脂に圧力を加え {0019}以下に本発明を詳しく説明する。本発明に &

尚、無加圧下吸収倍率の測定方法については、後段の実

下吸収倍率の測定方法については、後段の実施例にて群 で測定された吸水性樹脂の吸収倍率である。尚、高加田 【0020】一方、本発明における商加圧下吸収倍率と 吸水柱樹脂に圧力、例えば50g/cmを加えた条件下

速度により、吸水性樹脂の耐尿性を評価することができ 容器を傾けたときに、単位時間内に含水ゲルが移動する させて、所定倍率に彫樹させてなる含水ゲルを、所定条 状化の度合いを評価するための物性値である。 人工尿吸 は、役段の実施例にて群述する。 す。尚、人工尿吸収後の流動速度の測定方法について うに溶解させた水溶液である。この人工尿吸収後の流劇 スコルビン酸を、実際の尿と含有率がほぼ等しくなるよ ム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、およびL-ア 距離である。また、人工尿とは、尿素、塩化ナトリウ から算出される。尚、流動速度とは、含水ゲルを入れた 件下で、所定時間、例えば16時間放置した後の流動速度 収後の流動速度は、所定量の人工尿を吸水性樹脂に吸吸 速度とは、吸水性樹脂が尿を吸収した後の熱水ゲルの液 【0021】また、本発明における人工尿吸収後の流真 人工尿による劣化が大きく、耐尿性が低いことを示 つまり、人工尿吸収後の流動速度が速い吸水性樹脂

たはその塩の存在下で水浴液重合させることにより得ら 飽和単雌体を、内部架橋剤、および、亜燐酸および/ま 法により得られる。 上記吸水性樹脂前駆体は、親水性不 定の表面架橋利の存在下に加熱処理する、という製造方 吸水性樹脂削駆体を合成し、この吸水性樹脂削駆体を特 [0022]本発明にかかる吸水性樹脂は、或る特定の

あるのがより好ましい。 に、70モル%以上であるのが好ましく、90モル%以上で 有重は、吸水性樹脂の吸収特性をさらに向上させるため 金属塩を主成分として含有してなっている。上記モノマ と称する)は、アクリル酸ねよび/またはそのアルカリ **〜中におけるアクリル散およびそのアルカリ金属塩の含** 【0023】上記親水性不飽和単量体(以下、モノマ-

計量に対するアクリル酸のアルカリ金属塩の割合は、吸 **モル%以上が好ましく、50モル%~80モル%の範囲がよ** 水性樹脂の吸収特性をより一層向上させるためには、30 【0024】アクリル酸およびそのアルカリ金属塩の合

酸以外の不飽和単量体を含有していてもよい。上記アク タ) アクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸 ないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン リル酸以外の単質体としては、特に限定されるものでは 【0025】上記モノマーは、必要に応じて、アクリル **ピールスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メ**

2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メ

対して、30モル%以下で用いるのが好ましく、10モル% 等のカチオン性不飽和単置体等が挙げられる。これらア ル (メタ) アクリレート、N. N-ジメチルアミノブロ 水基含有不飽和単量体;N、N-ジメチルアミノエチル タ)アクリロイルプロバンスルホン酸等のアニオン性不 飽和単量体およびその塩;(メタ)アクリルアミド、N 以下で用いることがより好ましい。 クリル酸以外の単盤体を用いる場合は、モノマー全量に ピル(メタ)アクリルアミド、および、これらの四級塩 ジン、N-ヒニルヒロリドン、N-アクリロイルだベリ レングリコールモノ (メタ) アクリレート、ピニルピリ リエチワングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチ ヒドロキシブロビル (メタ) アクリレート、メトキシボ クリルアミド、N,N-ジメチル (メタ) アクリルアミ (メタ) アクリレート、N, Nージメチルアミノプロビ (メタ) アクリレート、N. Nージエチルアミノエチル ジン、N-アクリロイルにロリジン等のノニオン柱の銭 ド、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-(メタ) アクリルアミド、N-イソプロビル (メタ) ア ーエチル (メタ) アクリルアミド、N-n-プロピル

は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して キシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジ ホスフェート、トリアリルアミン、ポリ (メタ) アリロ アヌレート、トリアリルインシアヌレート、トリアリル スリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリアリルシ ぱ、N、N' ーメチレンピス (メタ) アクリルアミド、 不飽和基を有する化合物を内部架構剤として用いること 用いてもよい。上記例示の化合物のうち、複数の食合性 タ) アクリレート等が挙げられる。これら内部架橋剤 レンジアミン、ポリエチレンイミン、グリシジル (メ **レンタリコール、ポリエチレンタリコール、プロアレン ルエーテル、グリセロールジグリンジルエーテル、エチ** スリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジベンタエリ ロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ベンタエリ レートメタクリレート、エチレンオキシド吸柱トリメチ 架橋剤は、複数の重合性不飽和基や、複数の反応性甚を グリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチ リカリントリ (メタ) アクリレート、グリカリンアクリ トリメチロールプロバントリ (メタ) アクリレート、タ ト、トリメチロールプロバンジ (メタ) アクリレート、 (ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、 有する化合物である。上記内部架橋剤としては、例え 【0026】モノマーの水溶液重合時に用いられる内部 (ポリ) プロピワングリコールジ (メタ) アクリフー

しく、0.05モル%~ 1.5モル%の貧困内がより好まし は、水に溶出する成分、即ちいわゆる水可溶分が多くな い。内部架橋削の使用量が0.02モル%未満である場合に の合計量に対して0.02モル%~3モル%の範囲内が钎ま 【0027】上記内部架橋剤の使用徴は、上記モノマー

> 脂の無加圧下吸収倍率および高加圧下吸収倍率が低下す 量が3モル%よりも多い場合には、吸水性樹脂前駆体の 低下するため、好ましくない。一方、内部架備剤の使用 に使用した場合に不快感を与えるだけでなく、耐尿性も って、吸水後の影響ゲルのヌメリが強くなり、オムツ等 るので好ましくない。 無加圧下吸収倍率が掛しく低下し、結果として吸水性樹

ö 示のうち、亜燐酸二ナトリウム、亜燐酸二カリウム、亜 燐酸水素ナトリウム、亜燐酸水素カリウム、亜燐酸水素 (塩)としては、亜燐酸:亜燐酸ニナトリウム、亜燐酸 するものであれば、特に限定されない。 上記亜燐酸 用いられる亜燐酸および/またはその塩(以下、亜燐酸 **燐酸水素ナトリウムが特に好ましい。 これら亜燐酸** アンキニウム等の亜燐酸の酸性塩が挙げられる。上記院 **川カリウム、旺燐酸アンキュウム等の用燐酸の圧塩:阻** (塩)と記す)は、水、またはモノマーの水溶液に溶解 【0028】本発明においてモノマーの水榕液焦合時に

組合比率も任意である。尚、カルシウム、パリウム等の るため、好ましくない。 2.価以上の隔イオンの亜燐酸塩は、一般に水に銀溶たあ 【0029】亜燐酸(塩)の使用量は、モノマーに対し

20

合して用いてもよい。また、2種類以上を混合する際の

(塩) は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を選

なって、オムツ等に使用した場合に不快感を与えるだけ 脂の水可容分が着しく増加し、彫櫚ゲルのヌメリが強く 使用量が5重量%を超える場合には、得られる吸水性樹 も低くなるので、好ましくない。一方、亜燐酸(塩)の 吸水性樹脂の無加圧下吸収倍率および高加圧下吸収倍率 性樹脂前駆体の無加圧下吸収倍率が低くなり、得られる 使用量が0.01重量%未満である場合には、得られる吸水 %~2重量%の範囲内がより好ました。 単燐酸(塩)の て0.01風量%~5 回量%の範囲内が好ましへ、 0.1回量 でなく、耐尿性や高加圧下吸収倍率も低下するため、好

ながら庭合を行う方法が、庭合時に生じる熱を除去する 例示の方法のうち、超拌翼を有する装置により細分化し 法、ベルトコンベア上で重合を行う方法、攪拌翼を有す きる。即ち、例えば、型枠の中で重合を行う注型重合 を行う方法としては、従来公知の方法を用いることがで は、特に限定されないが、例えば、一軸の選牌機、一軸 きるので、特に好ましい。機件異を有する装限として のが容易であり、かつ均一に重合を進行させることがで を細分化しながら重合を行う方法等が挙げられる。上記 体を得る際には、水溶液重合が用いられる。水溶液重合 の押出機、双腕型コーダ、ねよび三輪ニーダ等が挙げら **るニーダ等の装置によって、生成する含水ゲル状重合体** れる。これらのうちでも、双腕型ニーダを用いるのが (塩)の存在下で、モノマーを重合して吸水性樹脂前駆 【0030】本発明において、内部架橋剤および亜燐酸

8

特開平9-124710

CANADA MANAGARA SAN AND SAN AN

The state of the s

の水溶液の一部とを混合した後、この混合液と、モノマ 採協剤と、囲燐酸(塩)の水溶液と、モノマーまたはそ はその水溶液の残りとを混合してもよい。または、内部 液の一部とを混合した後、この混合液と、モノマーまた 蚂味薬色で、囲糞製(麺)で、 モノレーまたはその水路 マーまたはその水溶液とを混合してもよい。または、内 酸(塩)の水溶液とを混合した後、この混合液と、モノ 水溶液とを混合してもよい。または、内部架機剤と亜燐 を直接混合した後、この混合液と、モノマーまたはその るものではない。例えば、内部架板剤と亜燐酸(塩)と 剤、および、亜燐酸(塩)の混合方法は、特に限定され 一またはその水溶液の残りとを混合してもよい。 【0031】水榕液重合時におけるモノマー、内部架構 5

の存在下に水溶液取合させる際の、酸水溶液におけるモ 飽柏濃度となる重世%以下の範囲内が好ましい。 ノマーの濃度は、特に限定されないが、20重量%以上、 【0032】モノレーを内部採液営および用燐酸(塩) 【0033】また、上記水溶液重合における重合開始時

る場合には、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナ には、何えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、 好ましへ、0.01モル%~ 0.5モル%の適囲内がより好ま **関始剤の使用曲は、 0.001キル%~2 キル%の種囲内が** 特に好ましい。また、酸化性ラジカル重合開始剤を用い **ニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩を用いるのが、** きる。これちの中でも、過硫酸カリウム、通硫酸アンモ 外掠や電子線等の活性エネルギー。線等を用いることがで ロバン)二塩酸塩等のラジカル塩合開始剤、吸いは、紫 過硫酸ナトリウム、 しっプチルハイドロパーオキサイ を併用してレドックス重合を行っても良い。これら重合 トリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の遠元剤 ド、過酸化水素、2, 2' -アゾビス(2-アミジノフ ළ 20

共存させて、吸水性複合体としてもよい。 てもよい。また、水溶液匠合時に繊維基材や無機物質を ル、ポリアクリル酸塩架路体等の親水性高分子を添加し ース、ポリアニルアルコール、ポリエチレングリコー 【0034】尚、水溶液塩合を行う際に、澱粉、セルロ

囲となるようの数点すればよい。 即ち、乾燥条件は、吸水性樹脂前駆体の固形分が上肥氣 のが好ましへ、90組撰%以上でするのがより好ましい。 即ち吸水性伯脂前駅体の間形分を、60嵐量%以上にする れるものではない。上記乾燥により、乾燥後の飯合体 水等の公知の乾燥方法を用いることができ、特に限定さ 燥、ドラムドライヤ乾燥、疎水性有機溶媒中での共沸點 ては、例えば、熱風乾燥、赤外根乾燥、マイクロ被乾 燥するのが好ましい。 含水ゲル状菌合体の乾燥方法とし ともできるが、固形分の重が少ない場合には、さらに乾 **状瓜合体は、そのまま吸水性樹脂前駆体として用いるこ** [0035]上記水浴液取合によって得られる含水ゲル

【0036】水溶液重合によって、あるいは水溶液重合

ខ

状であってもよい。 は、球状、鱗片状、不定形破砕状、顆粒状等の種々の形 さらに向上させることができる。一街、吸水性樹脂前駆体 の粒度を、上記範囲に調節することにより、吸収柱能を 体の粒度分布は、狭い方が好ましい。吸水性樹脂前駆体 **ましへは 300~600 μmである。また、吸水性樹脂煎锅** ~2000μm、より好ましくは100~1000μm、さらに好 体の平均粒子径は、特に限定されないが、好ましくは10 や遺粒によって粒度を調節してもよい。 吸水性樹脂前原 後に乾燥して得られた吸水性樹脂前駆体は、さらに粉砕

吸水性樹脂前駆体を、酸吸水性樹脂前駆体が有するカル を内部よりも高くする必要がある。即ち、本発明にかか 吸水性樹脂を得るためには、さらに表面架橋剤を用いる び高加圧下吸収倍率がともに陥へ、かつ耐尿性に優れた 範囲を摘たしていない。従って、然如圧下吸収倍率およ および耐尿性を有しているが、本発明における好ましい は、ある程度の無加圧下吸収倍率、高加圧下吸収倍率 ポキシル基と反応可能な表面架橋剤と混合し、加熱処理 る吸水柱樹脂は、前記した水溶液固合によって得られる **ことにより、該吸水性樹脂前駆体の表面近傍の架橋密度** することにより待ちれる。 【0037】 このようにして存られた吸水性樹脂前脳内

ン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン錚 ールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミ グリシジルエーテル毎の多価エポキシ化合物:ジエタノ ルジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジ セロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコー ル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリ エーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテ の多国アルコール数:エチフングココールジグコシンバ オール、2,4ペンタンジオール、1,6ペキサンジオー **レタンジオール、1,4レタンジオール、1,5ペンタンジ** エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジブ プ、2,5-<キサンジギープ、トコメヂロープグロスン辞 ロビレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-リトール、ソルビトール、ジエチレングリコール、トリ ル、プロピレングリコール、グリセリン、ベンタエリス と反応して架橋することができる化合物であればよい。 上記费面架協剤としては、例えば、エチレングリコー 【0038】上記表面架橋削は、複数のカルボキシル基

をより向上させることができるので、特に好ましい。 ソラン-2-オン)、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-**サメチフソジインシアネート40の個インシアネート** の多価アミン類:2,4-トリレンジインシアネート、ヘキ 多価エポキシ化合物が、得ちれる吸水性樹脂の吸収性的 挙げられるが、 これら化合物に限定されるものではな 2-オン、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等が ン)、プロピワンカーボネート(4メチル-1,3ジオキ 独、エチフンカーボネート(1,3-ジオキンランー2-4 上記例示の代合物のうち、多角アルコール強要だけ

以上を組合して用いてもよい。 れら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種繋

め、好ましくない。 性能を向上させる上で、その改良効果が得られ難いた は、吸水性樹脂における耐尿性や高加圧下吸収倍率等の か、吸水性樹脂における最適な架橋構造を形成する上 れらの組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂前駆体の固 また、表面架構剤の使用量が 0.001重量部未満の場合に で、表面架構剤の量が過剰となるため、好ましくない。 用量が5.宜量部を越える場合には、不経済となるばかり 度を内部よりも高くすることができる。表面架構剤の使 性樹脂前駆体、しまり、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密 好ましい。上記の表面架橋剤を用いることにより、吸水 **囲内が好ましく、0.01度量部~2 度量部の範囲内がより** 形分 100重量部に対して、 0.001重量部~5 重量部の節

を越え、20重量部以下が好ましく、 0.5重量部~10重量 が、吸水性樹脂前駆体の固形分 100重量部に対して、 部の信囲内がより好ましい。 使用重は、吸水性樹脂前駆体の種類や粒径等にもよる る際には、裕謀として水を用いることが好ましい。水の

コール等の低級アルコール類:アセトン等のケトン類 機溶媒の使用量は、吸水性樹脂前駆体の種類や粒径等に ホキシド苺のスルホキシド類苺が捧げられる。 親水性有 Nージメチルホルムアミド等のアミド類; ジメチルスル ロビルアルコール、インプロビルアルコール、ローブチ 例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ローフ 質囲内がより好ましい。 もよるが、吸水性樹脂前駆体の固形分 100重重部に対し ジオキサン、テトラヒドロフラン梅のエーテル盤:N, ルアルコール、イソプチルアルコール、t-プチルアル 裕媒を用いてもよい。 上記の親水性有機溶媒としては **過合する際には、必要に応じて、溶媒として観水性有機** 【0041】また、吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤とを 、20重量部以下が好ましく、 0.1重量部~10重量部の

い。種々の混合方法のうち、必要に応じて水ねよび/ま が好ましい。また、水を用いて混合する場合には、水に を混合する際には、例えば、上記の親水性有機溶媒中に 不裕な微粒子状の粉体や、界面活性剤等を共存させても 樹脂前風体に直接、 噴霧若しくは滴下して混合する方法 たは親水性有機溶媒に溶解させた表面架橋剤を、吸水性 てもよいが、混合方法は、特に限定されるものではな 吸水性樹脂前駆体を分散させた後、表面架構剤を混合し [0042]そして、吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤と

る際に用いられる組合装置は、両者を均一かつ確実に混 合するために、大きな混合力を備えていることが好まし 【0043】吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤とを混合す 엉

【0039】 表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそ

【0040】吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤とを混合す

【0047】本発明にかかる吸水性樹脂が、非常に優れ が考えられる。

上記の混合装置としては、 例えば、円筒型混合機、

特開平9-124710

スクリュー型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合 ニーダ、回転式混合機、スクリュー型押出機等が好通で 機、気流型混合機、双腕型ニーダ、内部混合機、粉砕型 二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機

成されず、従って、高加圧下吸収倍率等の性能に優れた 処理過度が 160°C未満の場合には、均一な架構構造が形 低下するため、好ましくない。 の劣化を引き起てし、吸水性樹脂の性能もよび耐尿性が 処理温度が 250°Cを超える場合には、吸水性倒脂飼服体 吸水性樹脂を得ることができないため、好ましくない。 **傾刺にもよるが、 160°C以上、 250°C以下が好ましい。** 架構させる。上記加熱処理の処理温度は、用いる表面祭 た後、加熱処理を行い、吸水性樹脂前駆体の表面近傍を 【0044】吸水性樹脂前駆体と表面架構剤とを混合し

等が挙げられる。 熱炉を用いて行うことができる。 上記の乾燥機として は、例えば、蒲型組合乾燥機、ロータリー乾燥機、デス **夕乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機** 【0045】上記の加熱処理は、通常の乾燥機または加

重がかかる大人用オムツ等の衛生材料に好適に用いるこ かりでなく、近年ニーズが高まりつつある使用時に高荷 とがてきる は、乳幼児用紙オムツや生理用ナブキンに好通であるは である吸水性樹脂である。従って、本発明の吸水性樹脂 吸収後の流動速度が16時間経過時において 1 mm/min以下 食塩水の高加圧下吸収倍率が 24g/4以上、かつ、人工原 は、生理食塩水の無加圧下吸収倍率が 36g/q以上、生ほ 【0046】以上の製造方法により得られる吸水性樹脂

傍れ、架橋密度勾配を付与することができるということ 形成されることが考えられる。第二の要因としては、特 とにより、最適な架橋間分子頭を有するネットワークが び、亜燐酸(塩)の存在下で水溶液重合によって行うで の要因としては、モノマーの館合を、内部架構剤、およ の相乗効果によるものであると推測される。即ち、第一 面処項を捕すことによって、さらに吸水性樹脂の表面近 定の表面架橋剤によってこの様な吸水性樹脂前駆体に表 性能とを示す要因は定かではないが、以下の2つの要因 た耐尿性と、無加圧下および高加圧下でともに高い吸収

の「鹄」は、「餌蚕鸽」を示している。 定されるものではない。尚、吸水性樹脂の踏性能は、以 さらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限 下の方法で測定した。また、実施例および比較例に記載 【夷庙例】以下、夷庙例および比較例により、本発明を

×60mm)に均一に入れ、0.9 重型%塩化ナトリウム水溶 吸水性樹脂 0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(60m 【0049】(a)無加圧下吸収倍帰

に従って無加圧下吸収倍率 (q/q)を算出した。 先ず、商加圧下吸収倍率の測定に用いる測定装置につい 樹脂質質(q) - 1 【0050】(b)高加圧下吸収倍率

ö

けられている。上記のガラスフィルタ6は、直径70m/C の原面部の閉口部2bをそれぞれ有しており、閉口部2 のガラスフィルタ6上に戦闘された測定部5とからなっ 気吸入パイプ3と、導管4と、ガラスフィルタ8と、と る位置および高さが固定されている。 通している。また、ガラスフィルタ6は、容器2に対す 6は、シリコーン樹脂からなる導管4によって互いに連 形成されている。そして、容器2ねよびガラスフィルタ イブ 3は、容器2内の圧力をほぼ大気圧に保つために数 下端部は、生理食塩水12中に没している。外気吸入バ 塩の生理負塩水12が入っている。外気吸入バイブ3の 導管4が取り付けられている。また、容器2には、所定 aに外気吸入バイグ3が採入される一方、躍口邸2 bに ている。上記の容器とは、その頂部に開口部2aを、そ と、この天秤1上に載置された所定容量の容器2と、外 て、図1を参照しながら、以下に簡単に説明する。 [0051]図1に示すように、測定装置は、天秤1 20

の高さと等しくなるように設定されている。そして、金 0.0 小一の前角を均一に加えることができるようにな であり、金綱10、即ち、吸水性樹脂15に対して、5 部5は、ガラスフィルタ6上に、適紙7、文持円筒9 るようになっている。 重り11の重量は、1413 8 網10上に、所定費の吸水性削脂15が均一に撤布され 5との接触面の高さは、外気吸入パイプ3の下端面3 a た、金綱10の上面、つまり、金綱10と吸水性樹脂1 てなっている。 会語10は、ステンレスからなり、400 持円筒9内部、即ち、金額10上に重り11が載置され た金網10と、重り11とを有している。そして、側定 60mmの支持円筒9と、この支持円筒9の底部に贴着され メッシュ (目の大きさ38μm) に形成されている。ま [0052] そして、上記測定部5は、適抵7と、内径 (つまり、金捌10)がこの順に截置されると共化、支 8

倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。 (0053)上記梯成の削定装置を用いて高加圧下吸収

紙7を裁図した。また、この裁置動作に並行して、支持 定の博蘭動作を行った。次に、ガラスフィルタ6上に違 入れる、容器2に外気吸入バイプ3を嵌入する、等の所 【0054】先ず、容器2に所定盤の生理食塩水12を

> その中心部がガラスフィルタ6の中心部に一致するよう 樹脂 15 および重り 1 1を載置した上記支持円筒 8 を、 円筒 9内部、即ち、金綱10上に、吸水性樹脂 0.98を 均一に接布し、この吸水柱樹脂15上に織り11を銀旛 つた。次いた、適用7十元、金銭10、しまり、後大和

定値から求めた。また、同様の操作を吸水性樹脂15を 用いないで行い、ブランク重量、つまり、吸水性樹脂 1 が吸水した生理食塩水12の重量W,(q)を、天秤1の測 が実際に吸収した生理食塩水の箕盘W,(q)=W,(q)−W W,(q)とした。そして、重量W,(q)に、ブランク値W 盤畳を、天秤1の測定値から換算して求め、ブランク値 5以外の、例えば歯紙7等が吸水した生理食塩水12の 時点から、60分間でわたって経時的に敷吸水柱御間15 (0.99) から、次式、 , (q)を求めた。この重盘w, (q)と、吸水性樹脂の重量 (q)の補正を行って、吸収開始から60分後に吸水性樹脂 [0055]そして、適抵7上に支持円筒9を載置した

商加任下吸収倍率(q/q) = 重重W。(q)/吸水性樹脂重量 ව

吸水性樹脂が25倍に彫御してなる含水ゲルを得た。この まず、人工尿を調製した。即ち、尿素95g 、塩化ナトリ 距離から、人工尿吸収後の流動速度(mm/min)を求め 含水ゲルを、温度37°C、相対湿度90%の雰囲気下で放躍 樹付きポリプロピレン製谷器(内径24mm)に入れ、上記 よびイオン交換水4855g を混合し、さらにL-アスコル を90。傾け、容器の下側の含水ゲルが1分間に移動した 人工尿を加えて吸水性樹脂に吸収させた。これにより、 て、人工原とした。そして、吸水牡樹脂2gを 120mlの **ビン酸を、含有量が 0.005重量%となるように添加し** ウム40g 、焼燬トグネツウム5g 塩パガルツウム5g お した。そして、16時間後および20時間後において、容器 【0056】(c)人工原吸収後の流動速度 に従って、梅加田下吸収倍率(q/q) を算出した。

【0057】(d) 耐尿性の試験

視で観察した。含水ゲルが崩壊していない状態をO、含 水ゲルが崩壊している状態を×として評価した。 16時間後および20時間後において、含水ゲルの状態を目 工尿を吸収した吸水性樹脂、即ち含水ゲルを放躍して、 上述の人工尿吸収後の流動速度の測定と同様にして、人

ន リルモノマーに対して0.06モル%)と、亜燐酸(塩)と ンタリコールジアクリレート (PEGDA) 5.74g(アク る)を用いた。上記部分中和アクリル酸ナトリウムの33 よびそのアルカリ金属塩を主成分とするモノマーとし 即ち、アクリル酸とアクリル酸ナトリウムを、モル比 **風量%水溶液5367g に、内部緊痛剤としてのボリエチレ** 1:3 で含む混合物(以下、アクリルモノマーと称す て、中和率75モル%の部分中和アクリル酸ナトリウム 【0058】 (実施例1) 本実施例では、アクリル酸や

させた。そして、60分間重合を行った後、得られた細分 液を26°Cに保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、 10しのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋 アスコルアン酸の1%水溶液10gを添加して低合を開始 反応液やユーダーのブレードで撹拌しながら、過硫酸塩 を付けて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応 化された含水ゲル状盤合体を取り出した。 としての通硫酸ナトリウムの20%水溶液12gもよびし-【0058】次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積

60°Cの熱風で60分間乾燥した。次いで、乾燥物を振動: **得られた吸水性樹脂前駆体の無加圧下の吸収倍率は、51** が75μm〜 850μmの白色の吸水性樹脂前駆体を得た。 ルを用いて紛砕し、さらに分級することにより、粒子値

剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0. 果と記す)を表1に合わせて記載した。 諸性能と記す)を測定した。 これらの値(以下、単に結 倍率、高加圧下吸収倍率、およびゲル流動速度(以下、 吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の無加圧下吸収 05部およびグリセリン 0.5部と、水3部と、インプロビ 記の混合物を 200°Cで50分間加熱処理することにより、 ルアルコール0.75部とからなる水性溶液を混合した。上 【0081】この吸水性樹脂前駆体 100部に、表面架橋

ナトリウム・ 2.5水和物10.6g に代えて、亜燐酸塩とし 同じ条件で加熱処理し、吸水性樹脂を得た。 得られた吸 得た。吸水性樹脂前駆体の無加圧下吸収倍率は、48q/q 水性樹脂の賭性能を砌定した結果を表 1 に合わせて記載 を50分間から45分間に変更した以外は、実施例1と全く であった。さらに、この吸水性樹脂前駆体を、加熱時間 1 と同様の反応および操作を行い、吸水性樹脂前駆体を ての亜燐酸二ナトリウム・5水和物10.6g(アクリルモ /マーに対して 0.6重量%)を使用する以外は、実施例 [0062] (実施例2)実施例1における亜燐酸水素

らに、この吸水性樹脂前駆体を、実施例1と全く同じ粂 て 0.5重量%)を使用する以外は、実施例1と同様の反 ナトリウム・ 2.5k和物10.6g に代えて、亜燐酸塩とし Bかち2.87g(アクリルモノマーに対して0.03モル%) におよび操作を行い、吸水性樹脂前駆体を得た。吸水性 ての亜燐酸二カリウム8.86g(アクリルモノケーに対し 指の赭性館を測定した結果を表して合わせて記載した。 牛で加熱処理し、吸水性樹脂を得た。 得られた吸水性雄 셄脂前駆体の無加圧下吸収倍率は、50g/g であった。さ 【0063】〔実施例3〕実施例1における亜燐酸水素 ンダリコールジアクリレート (PEGDA) の風を5.74 [0064] (比較例1)実施例1におけるポリエチレ

リルモノマーに対して 0.6重量%) とを格解させて、反 しての亜燐酸水素ナトリウム・ 2.5水和物 10.6g (アク

9/9 であった。 【0060】この含水ゲル状重合体を金網上に広げ、 1

8

きなかったことを示す。 直ちに含水ゲルが容器から流れ出し、流動速度が測定で 田下殿収倍率は、52g/g だあった。さられ、この吸水粒 い、吸水性樹脂前駆体を得た。吸水性樹脂前駆体の無加 いない以外は、実施例1と同様の反応および操作を行 に変更し、かつ亜燐酸水素ナトリウム · 2.5水和物を用 **酷性能を測定した結果を表しに合わせて記載した。尚.** 比較用吸水性樹脂を得た。得られた比較用吸水性樹脂の 樹脂前駆体を、実施例1と全へ同じ条件で加熱処理し、 「流動速度が測定範囲以上」とは、容器を傾けたときに

性樹脂の簡性能を測定した結果を表しに合わせて記載し 分間に変更した以外は、実施例1と全く同じ条件で加熱 **に、この吸水性樹脂前駆体を、加熱時間を50分間から65** 05重量%)を使用した以外は、英脑网1と同様の反応も 処理し、比較用吸水性樹脂を得た。得られた比較用吸水 前駆体の無加圧下吸収倍率は、52q/g であった。さら よび操作を行い、吸水性樹脂前駆体を得た。吸水性樹脂 リウム・1 水和物0.89g(アクリルモノマーに対して0. ナトリウム · 2.5水和物10.6g に代えて、次亜燐酸ナト 【0065】〔比較例2〕実施例1における亜燐酸水漿

液に、重合開始剤である35%過酸化水紫水0.56gを添加 換することにより、該反応液を脱気した。 酸二ナトリウム・5 水和物0.598g(アクリルモノマーに **施嵌れ、内部保箱館とつてのN. N. ーメチワンアスア** し、反応液とした。そして、フラスコ内を窒素ガスで置 対して1.09風資%)とを溶解させた。さらに、上記水溶 **に対して 0.032モル%)と、亜燐酸(塩)としての亜燐** クリルアミド 0.0315g (部分中和アクリル酸ナトリウム リウムの45重量%水溶液121.4gを入れた。そして、酸水 フラスコに、中和率70モル%の部分中和アクリル酸ナト 【0066】〔比較例3〕窒素ガス導入管を取り付けた

して、逆相懸濁重合を行った。 重合を開始して60分間後 び窒素ガス導入管を取り付けた 500mlの四ツ口フラスコ て分散させた。そして、反応液の温度を55~70℃に保持 によって分散液を撹拌しながら、前記の反応液を添加し で置換した。そして、損拌機を250rpmで回転させること アレート0.99を仕込み、分散液とした。系内を窒黙ガス に、シクロヘキサン1214、および、ソルビタンモノステ 前駆体を得た。 が生成した。設改資をろ別することにより、吸水性樹脂 に重合を終了し、共沸脱水を行った。 これにより、沈高 【0067】一方、撥拌機、遠流冷却器、温度計、およ

比較用吸水性樹脂の苗性能を測定した。結果を表しに台 シシラン 0.2部、ねよびジーn-ブチル縄ジラウリレート 煩することにより、比較用吸水性樹脂を得た。 得られた **理し、さらに、 100°Cで30分間加熱処理した後、減圧**機 0.5部を混合した。上記の混合物を60℃で30分間加熱処 ロヘキサン80部、アーグコンドキシブロガルトリメトキ [0068] 得られた吸水性樹脂前駆体 100部に、シク 8

特開平9-124710

このなけるできないという。またのではないのです。

Them was

出

減動差度 (mm/min)

人工尿吸収後 2 0 時間放置

[0069]

۲

9

特開平9-124710

20	0070]実施例1~実施例3および比較例1~比較3の結果から明らかなように、本実施例にかかる吸水的間は、比較用の吸水性倒脂と比較して、無加圧下で吸収性能および商加圧下での吸収性能の両方に優れ、かる利尿性に降れていることがわかった。
	20

比較密 3 比較例 2

8 9 4

5 6 2 3

刺定焰囲以上

× ×

测定能阻以上

0

<u>__</u>

0

0 0 0

0

ယ

×

测定粒圈以上

[0071]

食塩水の無加圧下吸収倍率が 36g/4以上、高加圧下吸収 て、吸水性樹脂は、無加圧下での吸収性能もよび高加圧 下での吸収性能の両方に吸れ、しかも耐尿性に**吸**れてい 倍率が 249/4以上であり、かつ、人工尿吸収後の流動速 度が10時間経過時において1mm/min以下である。従っ るという効果を奏する。 (発明の効果)上記様成によれば、吸水性樹脂は、生理 30

飲および/またはその塩の存在下で水溶液重合させて吸 する親水性不飽和単血体を、内部架隔剤、および、亜燐 紙オムツや生理用ナプキンに好適であるばかりでなく、 近年ニーズが出まりつつある高荷重がかかる大人用オム 【0073】また、上記方法によれば、特定の成分を有 ツ等の衛生材料に奸適に用いることができる。 【0072】従って、本発明の吸水性樹脂は、乳幼児用

つである高加圧下吸収倍率の測定に用いる測定装置の頻 水性樹脂の製造方法として好適に使用されるという効果 樹脂を製造することができる。従って、上記方法は、吸 【図1】本発明における吸水性樹脂が示す吸収性能の― 【図面の簡単な説明】

路の断面図である。 【符号の説明】

路 天秤

導管 外無吸入パイプ

測定期

ガラスフィルタ

支持円筒 強烈

金銀

生理食塩水

吸水性樹脂

水性樹脂前駆体を得た後、特定の表面架橋剤を混合して

加熱処理するので、上述した優れた性能を備えた吸水性

レロントページの統領

(72)発明者 塩路 尚武 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内

8

[図]

特開平9-124710

吸収させることにより25倍に彫澗した含水ゲルとし、こ

の含水ゲルを温度37°C、相対湿度90%の雰囲気下で1の時

引放置した後の含水ゲルの流動速度が1 mm/min以下であ

【公帜種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【0015】 精求項 5 記載の発明の吸水性樹脂の製造方

```
(発行日) 平成15年1月15日 (2003.1.15)
                                                                                                        \mathbb{F}
                                                                                                                                                                                                                      【公開番号】特開平8-124710
                                                                                                                                                                                                                                                         【部門区分】第3部門第3区分
                                                                                                                                                                                             年通号数】公開特許公報 9 - 1 2 4 8
                                                                                                                                                                                                        公開日] 平成9年5月13日 (1997.
                      「提出日】平成14年10月10日 (2002. 10.
                                                                                                                                                                     国際特許分類第7版]
                                                                                                                                                                               出頗番号]特頗平7-286263
手號加正1)
                                                                                              엻
                                                                                                                                  6
                                                                                                                                                         COSE.
                                                          <u>263</u>€
                                                         13/18
                                                                                                                                            15/60
                                                                                                                     20/06
                                                                     20/06
                                                                                            2/10
                                                                                                                                  6/00
                                                                                                                                                         2/10
                                                                                 S
S
                                                                                                                                                          ₹
                                                                                                                     돌
                                                          307 A
                                                                     ₹
                                                                                 퐟
                                                                                           ₹
```

原塩を主成分とする親水性不飽和単量体を、内部架器査 可能な表言県協利を混合して加熱処理して得られる吸水 後、該吸水性樹脂前駆体が有するカルボキシル基と反応 の存在下で水溶液低合させて吸水性協脂的駆体を得た 【請求項1】アクリル酸および/またはそのアルカリ金 【特許請求の範囲】 湖近対象項目名)特許請求の範囲 加正対象督與名】明知智 눼正方法] 変更

生理食塩水 (0:9 重量%塩化ナトリウム水溶液) 中に60 分浸消した後、適心分離機を用いて250G(250× 9.81 /ダ)で3分間水切りを行ったときの原加圧下吸収倍率

水させたときの髙加圧下吸収倍率が 24少少上であり、 50.0 g/cm² (4.90 kPa) の苘重を加えて生理食塩水 (0 重量%担化ナトリウム水溶液)を60分間にわたって吸

塩(ヒカルシウム5g イオン交換水4855g、およびL-ア 吸収させることにより25倍に影響した含水ゲルとし、 D含水ゲルを温度37°C、柏対湿度90%の雰囲気下で16時 <u>る</u>ことを特徴とする吸水性樹<u>脂。</u> 間放置した後の含水ゲルの流動速度が 1 cm/min以下であ (コルビン酸0.005阻量%(含有量)からなる人工尿を 塩化ナトリウム40g、硫酸マグネシウム5g

「粉求項2] アクリル酸および/またはそのアルカリ金

周塩を主成分とする親水性不飽和単塩体を、内部架機能 **後、該吸水性樹脂前駆体が有するカルボキシル基と反応** の存在下で水溶液重合させて吸水性樹脂前駆体を得た 可能な表面架橋剤を混合して加熱処理する吸水性樹脂の

- 記規水性不飽和単価体を皿燐酸もよび/またはその5

の存在下で水溶液塩合させることを特徴とする吸水性機 盾の製造方法。

る耐求項2.記載の吸水性樹脂の製造方法。 対して0.02~3モル%の範囲内で用いることを特徴とす 【請求項3】上記内部架橋剤を、親水性不飽和単置体化

の製造方法。 <u>る</u>ことを特徴とする請求項<u>2または3</u>配載の吸水性樹脂 性不飽和単質体に対して0.01~5 重量%の範囲内で用い

特徴とする請求項2、3または4記載の吸水性樹脂の製 【請求項5】過硫酸塩を用いて水溶液宜合させることを

生理食塩水 (0.9 頬量%塩化ナトリウム水溶液) 中に60 「請求項6」得られる吸水性樹脂が、

分浸漬した後、遠心分離機を用いて250G (250 × 9.81 水させたときの高加圧下吸収倍率が 24少少人とであり、 9 重量%塩化ナトリウム水溶液)を60分間にわたって吸 50.0 g/cm (4.90 kPa)の荷頭を加えて生理食塩水 (0. 36q/q/<u>X</u>_t) て3分間水切りを行ったときの無加圧下吸収倍率

尿素95g 、塩化ナトリウム40g 、硫酸マグネシウム5g. スコルビン館0.005麻蚕% (含有量) からなる人工原を 塩化カルシウム5g、イオン交換水4855g、 およびレーフ

> 特徴とする衛生材料。 キシル基と反応可能な表面架緒剤を混合して加熱処理す 脂前駆体を得た後、該吸水性樹脂前駆体が有するカルポ 体を、内部架権列の存在下で水路液風合させて吸水性権 はそのアルカリ金属塩を主成分とする銀水性不飽和単量 3.吸水性樹脂の製造方法であって、上記親水性不飽和1 上記の課題を解決するために、アクリル徴もよび/また [0012] 即ち、本発明の吸水性樹脂の製造方法は、 (権正内容) [補正対象番類名] 明細器 [補正方法] 変更 させることを特徴としている。 補正対象項目名]0012 手統補正2]・ 本を亜燐酸および/またはその塩の存在下で水俗液腫

> > <u>オン交換水4855g 、およびレーアスコルビン数0.005度</u> 最%(含有量)からなる人工尿を吸収させることにより

音率が 24g/q以上であり、かつ、尿素95g 、塩化ナトリ

査を加えて生理食塩水(0.9 重量%塩化ナトリウム水花

を60分間にわたって吸水させたときの高加圧下吸収

ウム40g 、硫酸マグネシウム5g, 塩化カルシウム5g,

25倍に彫濁した含水ゲルとし、この含水ゲルを過度37

相対温度90%の雰囲気下で16時間放置した後の含

ゲルの流動速度が 1 mm/min以下であることを特徴とし

補正対象項目名]0013 **抽正対象書類名]明細書** 手続棚正3]

[補正対象番類名] 明細番

【手続補正6]

【補正対象項目名】0017

[補正方法] 変更

【補正内容】 [棚正方法] 変更

和単重体に対して0.02~3 モル%の範囲内で用いること を特徴としている。 脂の製造方法において、上記内部架橋剤を、親水性不飽 法は、上記の課題を解決するために、<u>本発明の</u>吸水性樹 [0013] 請求項3記載の発明の吸水性樹脂の製造方

【手続描正4】

[湖正対象警頻名] 明細書 [補正対象項目名] 0014

棚正方法] 変更 福正内容!

塩を、親水性不飽和単重体に対して0.01~5 重量%の範 脂の製造方法において、上記亜燐酸および/またはその 法は、上記の課題を解決するために、<u>本発明の</u>吸水性樹 **困内で用いることを特徴としている。** 【0014】 請求項4記載の発明の吸水性樹脂の製造方

【手続補正5】

相正対象項目名]0015 補正対象督類名) 明細書

50とを特徴とする請求項2ないし5のいずれか1項に 己戴の吸水性樹脂の製造方法。 【請求項7】請求項1記載の吸水性樹脂を用いたことを

> 液)中に60分浸液した後、遠心分離機を用いて250G (25 発明の吸水性樹脂の製造方法において、得られる吸水性 性樹脂の製造方法は、上記の課題を解決するために、 せることを特徴としている。 請求項目記載の発明の吸 脂の製造方法において、過硫酸塩を用いて水溶液蛋合さ 法は、上記の課題を解決するために、本発明の吸水性的

× 9.81 m/s²) で3分間水切りを行ったときの無加田

吸収倍率が 36g/q以上、50.0 g/cm² (4.90 kPa) の存

脂が、生理食塩水(0.9 重量%塩化ナトリウム水溶

ウム5g、イオン交換水4855g 、およびLーアスコルビン きの無加圧下吸収倍率が 36q/q以上、50.0 g/cm² (4.90 反応可能な表面架橋剤を混合して加熱処理して得られる カリ金属塩を主成分とする親水性不飽和単量体を、内部 鼓0.005重盘%(含有量)からなる人工尿を吸収させる **塩化ナトリウム40g 、硫酸マグネシウム5g, 塩化カルシ** 加圧下吸収倍率が 24g/q以上であり、かつ、尿素95g て250G(250 × 9.81 m/s')で3分間水切りを行ったと リウム水溶液)中に60分浸漬した後、適心分離機を用い 吸水性樹脂であって、生理食塩水(0.9 重量%塩化ナ) 母た後、 核吸水性樹脂前駆体が有するカルボキシル基と 架橋剤の存在下で水溶液重合させて吸水性樹脂前駆体を を解決するために、アクリル散および/またはそのアル [0017]また、本発明の吸水性樹脂は、 【描近内容】 kPa) の荷重を加えて生理食塩水 (0.9 重量%塩化ナ 温度37°C、相対湿度90%の雰囲気下で16時間放置した ウム水溶液)を60分間にわたって吸水させたときの直 の合水ゲルの流動速度が 1 mm/min以下であることを作 とにより25倍に彫御した含水ゲルとし、この含水ゲル